

Lokale und globale Beweglichkeit von Kupfer(I)-Ionen
in Bismut-Chalkogen-Halogen-Netzwerken

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Heerwig, Andreas

geboren am 22.12.1981 in Freital

Eingereicht am 04.02.2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von August 2006 bis
Oktober 2010 im Institut für Anorganische Chemie angefertigt.

Gliederung

1	Einleitende Worte und Motivation	6
2	Strukturchemie und Physikalische Methoden	8
2.1	Binäre Systeme	8
2.2	Ternäre Sulfidische Systeme	15
2.3	Quaternäre Systeme Cu/Bi/Q/X ($Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, I}$)	21
2.4	Voraussetzungen für einen guten Ionenleiter	27
2.5	Joint Probability Density Function	30
2.6	Impedanzspektroskopie / Polarisationsmessungen	31
2.7	ESR-Spektroskopie	33
2.8	Thermoelektrische Materialien	34
2.9	XANES	40
3	Experimentelles	41
3.1	Verwendete Chemikalien	41
3.2	Verwendete Geräte	42
3.3	Darstellung von Ausgangsstoffen	43
3.4	Allgemeine Vorgehensweise bei der Darstellung der Verbindungen	45

3.5	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$	46
3.6	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$	49
3.7	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46}\text{Br}_{3,54}$	51
3.8	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$	53
3.9	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$	55
3.10	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$	57
3.11	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$	59
3.12	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$	60
3.13	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$	62
4	Ergebnisse	64
4.1	Allgemeines	64
4.2	Verifizierung der Einwertigkeit des Kupfers mittels XANES	64
4.3	Der Gemischtleiter $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ mit hoher ionischer Leitfähigkeit	65
4.4	Die Mischkristallreihe $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$	75
4.5	Die diselenidverknüpften Netzwerke von $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46}\text{Br}_{3,54}$	81
4.6	Der potentiell sehr gute Ionenleiter $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$	85
4.7	Die Pavonithomologen $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$	89

4.8	Die Netzwerkverbindungen $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$	93
4.9	Lokale Fehlordnung in $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$	97
4.10	Kupferkontakte und Diselenidhanteln in $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$	99
4.11	$\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ — Bismuthanteln in verschiedenen Orientierungen	103
5	Zusammenfassung und Ausblick	109
6	Literatur	111
7	Anhang	117
8	Danksagung	153
9	Versicherung	155

1 Einleitende Worte und Motivation

In den letzten Jahren ist das Interesse an supraleitenden Substanzen, Kompositmaterialien sowie an Thermoelektrika und Ionenleitern stark angestiegen. Die mögliche Umwandlung von „wertloser“, als Abfallprodukt anfallender Wärmeenergie in „wertvolle“ elektrische Energie rückt die thermoelektrischen Materialien in den Fokus der Forschung. Besondere Beachtung ist dabei dem Temperaturbereich der gewünschten Anwendung zu schenken, da die Effektivität dieser Materialien stark temperaturabhängig ist (Kap. 2.8). Die Automobilindustrie ist heutzutage einer der wichtigsten Anwendungsbereiche für Thermoelektrika aber auch für feste Ionenleiter, deren Applikationen in Brennstoffzellen eine Alternative zur klassischen Verbrennung fossiler Brennstoffe darstellen. Neben Brennstoffzellen sind auch Batterien interessant, für die zum einen elektronen- und ionenleitende (Elektroden) und zum anderen rein ionenleitende Materialien (Elektrolyte) erforderlich sind. Daraus ergibt sich ein weites Feld erforsch- und optimierbarer Substanzen, die diese Eigenschaften besitzen.

Die Verbindungen in den Systemen Cu/Bi/Q/X mit $Q = \text{S, Se}$ und $X = \text{Cl, Br, I}$ sollten die Voraussetzungen für gute thermoelektrische Substanzen erfüllen (Kap. 2.8). In der Diplomarbeit „Synthese, Kristallstrukturen und physikalisch-chemische Eigenschaften quaternärer Sulfidchloride im System Cu/Bi/S/Cl“ [1] konnte neben der röntgenographisch prognostizierten ionischen Leitfähigkeit eine qualitative Bestimmung dieser erfolgen. Eine mögliche Anwendung der synthetisierten Verbindungen als thermoelektrische sowie ionenleitende Materialien scheint vorstellbar. Die Strukturen, welche Verbindungen in den Systemen Cu/Bi/Q/X mit $Q = \text{S, Se}$ und $X = \text{Cl, Br, I}$ ausbilden, zeichnen sich durch kristallchemische Vielfalt aus. Die Zahl der bekannten Verbindungen in den quaternären Systemen ist allerdings bislang noch gering. Sie konnte in [1] um drei Vertreter erweitert werden. Hier wurden bereits einige strukturelle und physikalische Besonderheiten, beispielsweise das Auftreten von Disulfidhanteln in $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ [2] oder die ausgeprägte ionische Leitfähigkeit in „ $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_{13}$ “, erwähnt. Letztere korreliert mit einer hohen Fehlordnung der Kupferionen. Über die Darstellung der Joint Probability Density Function (JPDF) [3] sind dort durchgängige Ionenpfade ersichtlich.

Eine Möglichkeit, den Grad der Fehlordnung zu vergrößern und somit bessere Ionenleiter zu erhalten, besteht über die Substitution der Halo- bzw. Chalkogenide. Die schwereren Homologen sollten eine leichtere Polarisierbarkeit aufweisen und damit den Kupfer(I)-Ionen die Möglichkeit eröffnen, sich in gesteigertem Maße zu bewegen (Kap. 2.4).

Eine Erweiterung auf quinternäre Systeme könnte die Vielfalt der auftretenden Strukturen nochmals ausdehnen oder eine Variabilität zur Optimierung physikalischer Eigenschaften schaffen.

2 Strukturchemie und Physikalische Methoden

2.1 Binäre Systeme

Um eine Vorstellung der Strukturchemie qua- oder quinternärer Verbindungen zu erlangen, bietet es sich an, zunächst einfache binäre, etwa als Vorläuferverbindungen eingesetzte Substanzen hinsichtlich ihres Aufbaus zu betrachten. Hier sind zuerst die Chalko- und Halogenide des Bismuts und des Kupfers zu nennen, wobei nur die Kupfer(I)-Verbindungen eine Rolle spielen sollen, da nur sie in den synthetisierten Verbindungen vorkommen und nur Kupfer(I)-Ionen über eine erhöhte Beweglichkeit innerhalb der Feststoffe verfügen [4].

Neben den auftretenden Koordinationssphären der Kationen ist im Besonderen großes Augenmerk auf deren Verknüpfung zugunsten von Netzwerken zu legen, da diese in gleicher oder ähnlicher Form auch in den Zielverbindungen auftreten. Im Falle des Bi_2S_3 koordinieren die Schwefelanionen die Bismutkationen ausschließlich einfach überkappt trigonalprismatisch [5]. Diese Polyeder sind über Flächen und Kanten zu einem Netzwerk verknüpft (Abb. 2.1). Entlang [100] wechseln sich Flächen- und Kantenverknüpfung ab. An den folgenden Beispielen wird klar werden, dass diese beiden Verknüpfungsmuster der Anionenpolyeder um die Bismutkationen in beträchtlicher Variabilität auftreten, sich aber immer wieder auch gleiche oder ähnliche Bausteine zu gleichen oder ähnlichen Struktureinheiten formieren.

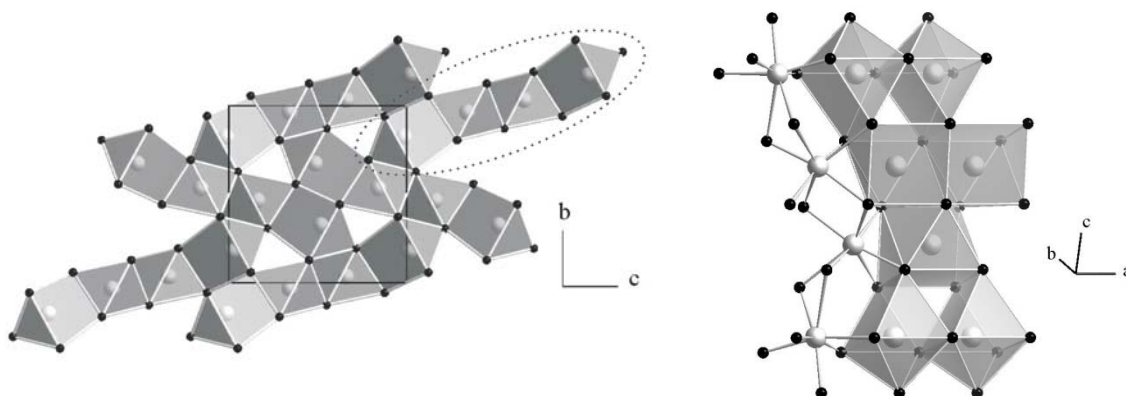


Abb. 2.1: links: Projektion der Struktur von Bi_2S_3 entlang [100]; rechts: Verknüpfungsmuster des links markierten Viererstranges. Bismut ist hellgrau und das Chalkogen schwarz dargestellt. Die Schwingungsellipsoide umfassen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome, wenn alle Atome positiv definit sind (hier: Ball-Stick-Darstellung). Diese Formatierung wird in der gesamten Arbeit verwandt; Abweichungen werden separat erläutert.

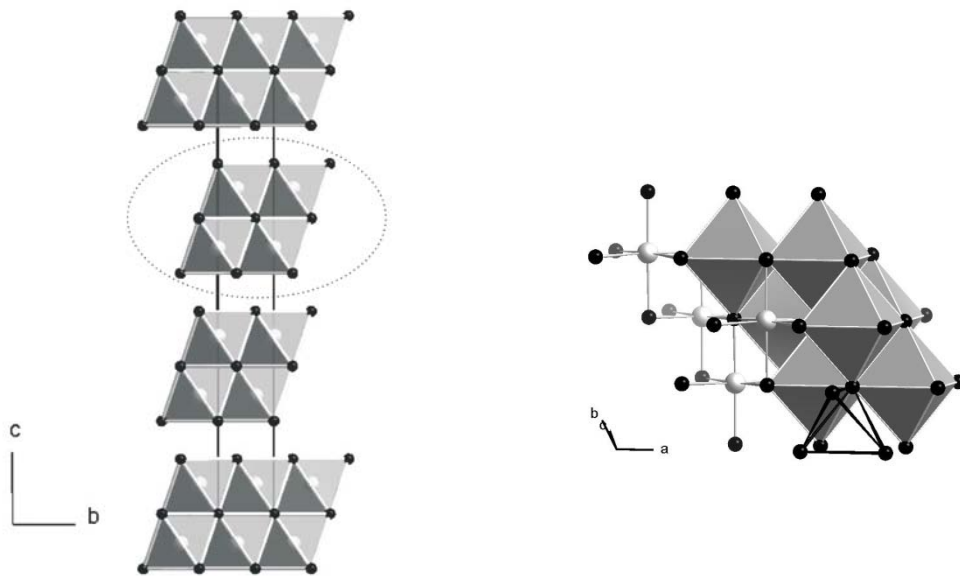


Abb. 2.2: Projektion der Struktur von Bi_2Se_3 entlang $[100]$; rechts: Verknüpfungsmuster des links beispielhaft markierten Viererstranges und gekennzeichnete Tetraederlücke (schwarz).

Das zweite binäre Bismutchalkogenid, das näher betrachtet werden soll, ist Bi_2Se_3 [6]. Wie in Abbildung 2.2 ersichtlich ist, handelt es sich um eine Schichtstruktur (Bi_2Te_3 -Typ). Das hier einzig auftretende Polyeder der Selenidanionen um die Bismutkationen ist das Oktaeder. Diese kondensieren ausschließlich über Kanten zu Doppelschichten.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Schichtstruktur sind die zwischen den Doppelschichten entstehenden Tetraederlücken, wobei eine in Abbildung 2.2 schwarz hervorgehoben ist. Dies ist von großer Bedeutung, da trigonale und tetraedrische Umgebungen von Kupfer(I)-Kationen bevorzugt werden [4] und man sich den Einbau dieser in solch eine Schichtstruktur, gegebenenfalls unter leichter Variation der Schichten selbst, vorstellen kann. Hor et al. [7] konnten zeigen, dass eine Interkalation zu $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($0,12 \leq x \leq 0,15$) zu Typ-II-Supraleitern führt, die eine maximale Sprungtemperatur von 3,8 K aufweisen. Das könnte im Hinblick darauf, dass Bi_2Se_3 einer der wenigen topologischen Isolatoren ist, deren Bulk-Widerstände sehr hoch sind, gleichzeitig aber elektronisch leitende Oberflächenzustände aufweisen, als Anwendung in elektronischen Bauteilen von Relevanz sein [7]. So könnten beispielsweise mittels Molekularstrahl-Epitaxie abwechselnd supraleitende und topologisch-isolierende Schichten generiert werden. Andererseits sind Aufbauten aus zwei topologischen Isolatoren denkbar, die einen Supraleiter einschließen. Hier würden im Magnetfeld Abrikosow-Flussfäden auftreten, die als „Wurmlöcher“ agieren könnten. Eine Substitution auf der Bismutposition nach $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ führt nicht zur Supraleitung [7].

In den nachfolgenden Beispielen spielt das Oktaeder eine große Rolle als Koordinationsumgebung für die Bismutkationen. Im Zusammenspiel mit einfach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um die Bismutkationen eröffnen sich so Freiheitsgrade zur Ausprägung vielfältiger rigider Netzwerke, die viele bereits oben beschriebene, von Kupfer(I)-Kationen präferierte Lücken ausbilden können.

Da die Zielverbindungen dieser Arbeit formal dreifach positiv geladene Bismutkationen beinhalten sollten, wird sich die Betrachtung auf die binären Bismuttrihalogenide beschränken. Sie weisen zusätzlich zu den bisher erörterten Koordinationssphären noch eine weitere auf. Diese ist in Abbildung 2.3 auf der linken Seite für Bismuttrichlorid [8] dargestellt. Es handelt sich um ein zweifach überkapptes trigonales Prisma, formiert durch die Chloridanionen um die Bismutkationen (hier in 3+5-Koordination). Auch dieses Polyeder findet sich in vielen Strukturen, auf die im Folgenden noch weiter eingegangen werden soll. In der binären Verbindung sind die einzelnen Polyeder über Ecken und Kanten zu einem Netzwerk verknüpft.

Die in Abbildung 2.3 mittig dargestellte Kristallstruktur des α -Bismuttribromids [9] zeigt das schon im Bi_2S_3 auftretende einfach überkappte trigonale Prisma. Es bildet über Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung Schichten aus. Im Unterschied dazu liegen in der nicht dargestellten Hochtemperaturphase β - BiBr_3 [9] leicht verzerrte Oktaeder vor; die Schichtstruktur bleibt allerdings erhalten.

Eine oktaedrische Umgebung durch die Anionen weisen auch die Bismutkationen im BiI_3 [10] auf. Sie sind ausschließlich durch Kantenteilung ebenfalls zu Schichten verknüpft, (Abb. 2.3, rechts).

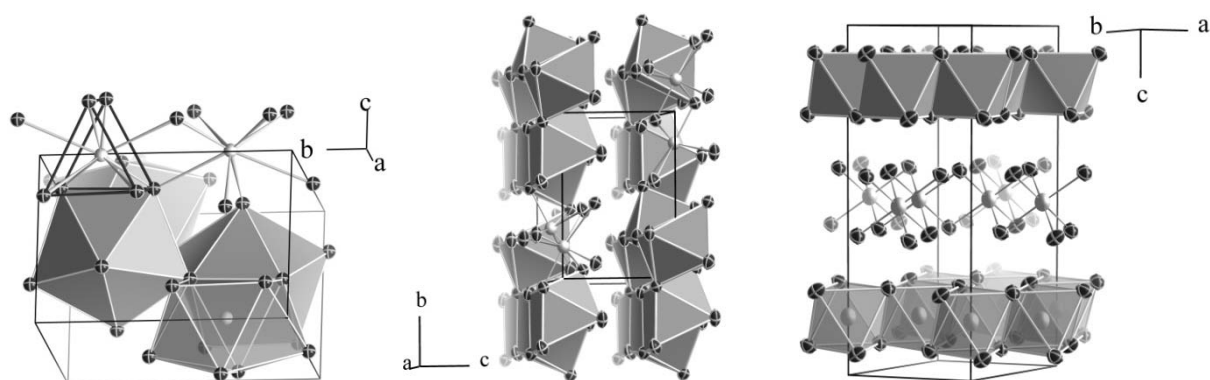


Abb. 2.3: links: Projektion der Kristallstruktur von BiCl_3 , hervorgehoben ist das Prisma; mittig: Projektion der Kristallstruktur von α - BiBr_3 ; rechts: Projektion der Kristallstruktur von BiI_3 . Das Halogen ist wie in allen folgenden Abbildungen dunkelgrau mit hellen Ellipsen dargestellt.

Aus all diesen beobachteten Koordinationssphären und deren Verknüpfungsmustern lassen sich nun eine Vielzahl an Netzwerken kreieren, die aus Mischungen von Chalko- und Halogeniden des Bismuts entstehen könnten. In diesen entstandenen rigiden Skeletten der Struktur muss man sich gedanklich jene herausgreifen, die möglichst viele, dicht benachbarte trigonale und tetraedrische Lücken aufweisen, in die Kupfer(I)-Ionen insertiert werden können. In Abhängigkeit der Quantität und Nähe dieser Lücken wird eine ionische Leitfähigkeit ermöglicht.

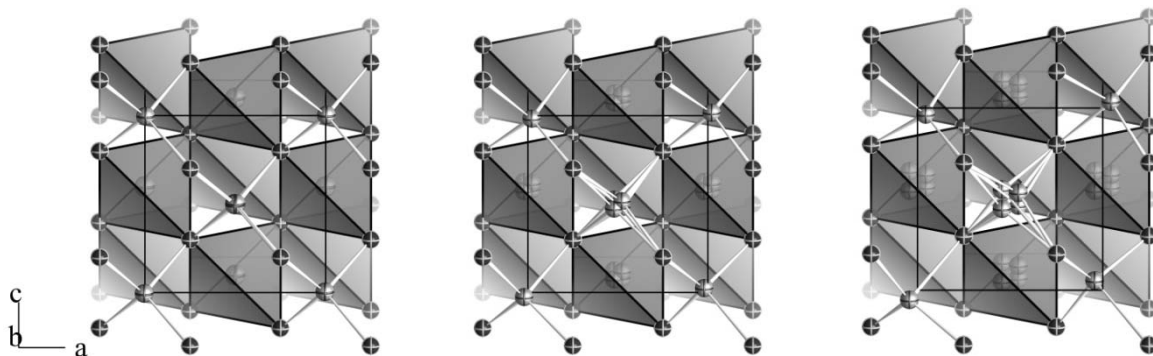


Abb. 2.4: Projektionen der Kristallstruktur des γ -CuCl bei 8 K (links), 295 K (mittig) und 633 K (rechts); die auf den Elementarzellenecken nicht polyedrisch umgeben dargestellten Kupferkationen besetzen je nur eine der vier möglichen Positionen. Kupfer ist, wie in allen folgenden Abbildungen, hellgrau mit dunkelgrauen Ellipsen dargestellt.

Dass Kupfer(I)-Ionen trigonale oder tetraedrische Umgebungen durch die Anionen bevorzugen, zeigt sich in den binären Kupferhalo- und -chalkogeniden.

In Abbildung 2.4 sind die Ergebnisse einer Neutronenpulverdiffraktionsuntersuchung des γ -CuCl von *Graneli* et al. [11] dargestellt. Bereits bei 8 K befinden sich die Kupfer(I)-Ionen nicht mehr auf der Wyckoff-Lage $4a$ der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) [12], sondern etwas davon entfernt auf der Lage $16e$. Die Tatsache, dass es in der Struktur viele energetisch gleichwertige Positionen gibt, ermöglicht eine lokale Beweglichkeit der Kupfer(I)-Ionen, die schon bei dieser geringen Temperatur zutage tritt. Die Beweglichkeit steigert sich bei erhöhten Temperaturen, was an den beiden anderen Projektionen in Abbildung 2.4 sehr gut nachvollziehbar ist. Bei 295 K ist schon ein deutliches Abrücken von der speziellen Lage zu erkennen, das sich beim Temperaturanstieg auf 633 K noch weiter ausprägt.

Die vier neu generierten Kupferpositionen spannen ein Tetraeder auf. Da das Tetraeder ein platonischer Körper ist, zeigen die Tetraederecken auf die Tetraedermitten des Chloridtetraeders. Das beweist, dass Kupfer(I)-ionen sowohl in nahezu perfekt tetraedrischer Umgebung (8 K) als auch in trigonaler Umgebung (633 K) anzutreffen sind.

CuBr (Mod. III) und γ -CuI kristallisieren ebenso wie γ -CuCl im Zinkblendetyp. Bei den diffraktometrischen Untersuchungen zum CuBr (Mod. III) wurde bisher keine Fehlordnung der Kupfer(I)-Ionen festgestellt [13]. Für γ -CuI, das ebenfalls ein guter Ionenleiter ist, zeigten sich in temperaturabhängigen Untersuchungen [14] jedoch ähnliche Phänomene wie für γ -CuCl. Eine Korrelation der Fehlordnung der Kupferkationen und eine erhöhte Mobilität jener liegt demnach nahe.

Das Auftreten ähnlicher Fehlordnungsphänomene in den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen könnte somit ebenfalls zu ionischer Leitfähigkeit führen.

Auch die binären Kupferchalkogenide geben einen Ausblick auf die in multinären Verbindungen zu erwartenden Umgebungen der Kupfer(I)-Ionen. Auf der linken Seite in Abbildung 2.5, welche die Struktur von Cu_2S [15] zeigt, sind die beiden vorherrschenden Koordinationsumgebungen der Sulfidanionen um die Kupfer(I)-Ionen, nämlich trigonal und tetraedrisch, als Polyeder hervorgehoben. Zur besseren Überschaubarkeit ist nur ein Ausschnitt der Struktur gezeigt. Erkennbar sind weiterhin die Ecken- und Kantenverknüpfung der einzelnen Polyeder. Auffällig sind die im Vergleich zu elementarem Kupfer (255,6 pm [16]) sehr kurzen Cu–Cu-Abstände (251,7 pm). Eine Unterbesetzung der Kupferpositionen wurde nicht beobachtet. Ähnlich kurze Cu–Cu-Abstände treten auch in einer in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung auf.

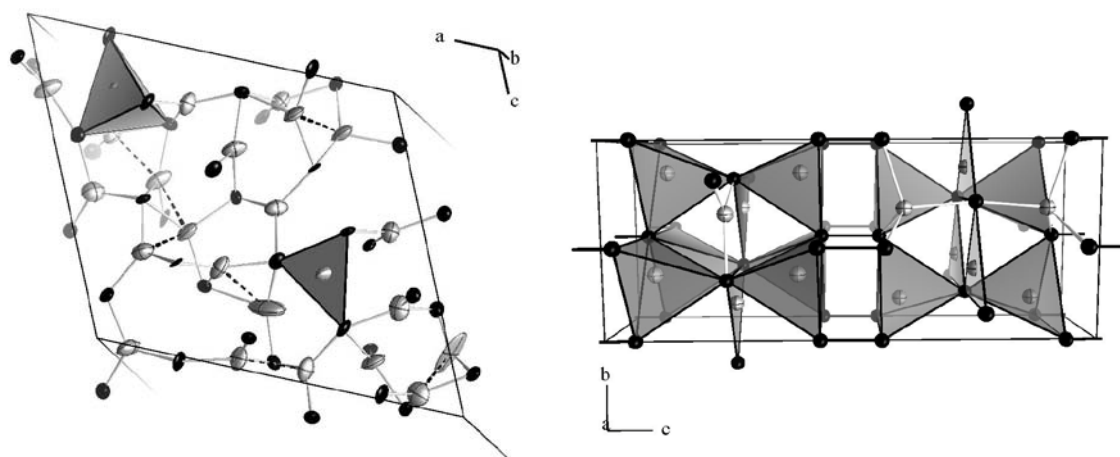


Abb. 2.5: links: Koordination der symmetrisch unabhängigen Kupfer(I)-Ionen in Cu_2S , Cu–Cu-Abstände kleiner 270 pm sind gestrichelt dargestellt; rechts: Projektion der Kristallstruktur des Covellits CuS.

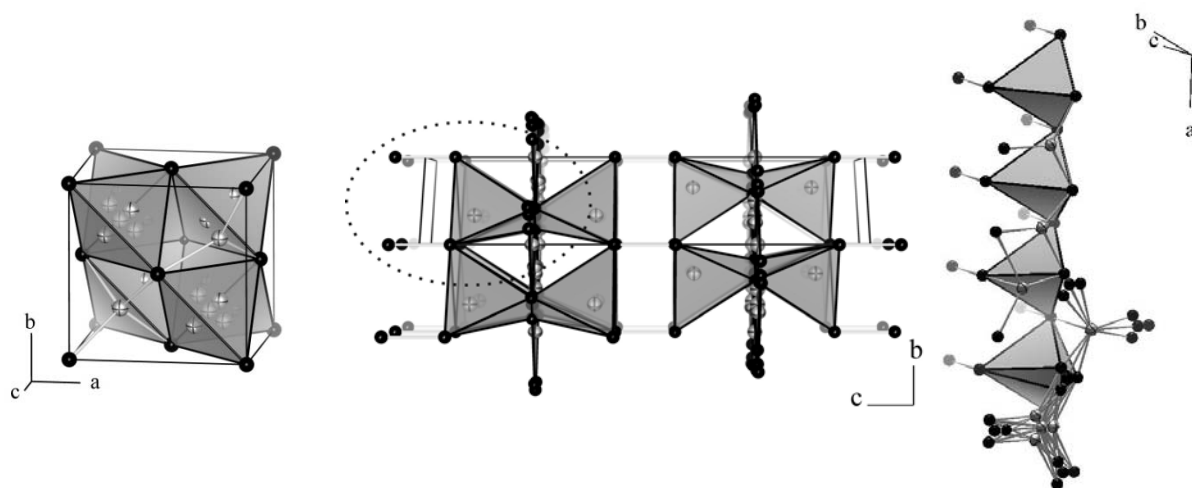


Abb. 2.6: links: Projektion der Kristallstruktur des Berzelianits Cu_2Se ; mittig: Projektion der Kristallstruktur des Klockmannits $\alpha\text{-Cu}_{0.87}\text{Se}$; rechts: Ausordnungsmöglichkeiten (oben) und gemittelttes Bild (unten) der Kupfer(I)- und Selenidionen entlang $[100]$ innerhalb einer Schicht des $\alpha\text{-Cu}_{0.87}\text{Se}$.

Der Covellit, CuS [17], weist ebenfalls trigonale und tetraedrische Umgebungen bestehend aus Sulfidionen um die Kupfer(I)-Ionen auf (Abb. 2.5, rechts). Das eigentlich besondere Strukturmotiv dieser Verbindung sind Disulfidhanteln, die die eckenverknüpften Tetraederschichten zum gesamten Netzwerk komplettieren. Auch hier sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit behandelte Verbindungen ähnliche Struktur motive besitzen (Kap. 4.5 und 4.10).

Im Berzelianit Cu_2Se [18] (Abb. 2.6) treten ähnlich wie im $\gamma\text{-CuCl}$ (Abb. 2.4) die Kupfer(I)-Ionen aus ihrer tetraedrischen Umgebung heraus. Das Tetraederzentrum ist nur zu etwa neun Prozent besetzt. Im Gegensatz zum $\gamma\text{-CuCl}$ treten ecken- und flächenverknüpfte Tetraeder auf. Das könnte ein weiterer Grund für die Splitlagenbesetzung sein, da die Abstände der Tetraederzentren der flächenverknüpften Tetraeder bei etwa 290 pm liegen. Werden stattdessen die trigonalen Positionen besetzt, sind leicht größere Abstände zwischen den Kupfer(I)-Ionen erreichbar. Dass die Splitlagen nicht allein der Beweglichkeit (Temperatur) geschuldet sind, zeigt der Vergleich der Strukturen des $\gamma\text{-CuCl}$ bei 633 K und des Cu_2Se [19] bei 433 K. Im Kupfer(I)-Chlorid ist bei höheren Temperaturen das Abweichen von der speziellen, tetraedrisch umgebenen Lage geringer ausgeprägt als im Berzelianit.

Die Projektion der Kristallstruktur des Klockmannits $\alpha\text{-Cu}_{0.87}\text{Se}$ [20] (Abb. 2.6, mittig) zeigt große Ähnlichkeit zu der des Covellits CuS (Abb. 2.5). Es liegen Tetraederschichten vor, die durch Chalkogenidhanteln verknüpft sind. Die im CuS noch vollbesetzten, trigonal umgebenen Kupfer(I)-Ionen weisen im $\alpha\text{-Cu}_{0.87}\text{Se}$ eine Unterbesetzung und eine Verteilung auf drei unabhängige Splitpositionen auf. Durch die entstehenden unterschiedlichen Lagen

wird eine Aufspaltung der Selenpositionen in zwei unabhängige Positionen nötig, um kristallchemisch sinnvolle Abstände zu erhalten. Auf der rechten Seite der Abbildung 2.6 sind im unteren Teil alle möglichen Besetzungen dargestellt. Nach oben hin sind mögliche Ausordnungsvarianten mit sinnvollen Bindungslängen und Koordinationen gezeigt.

2.2 Ternäre Sulfidische Systeme

Durch Kombination der nun bekannten Strukturelemente der binären Verbindungen sind ternäre Phasen hoher Vielfalt vorstellbar. Der hier dargelegte Einblick soll sich auf sulfidische Verbindungen beschränken, in denen zumindest Bismut und Kupfer vorhanden sind. Das Grundgerüst der Verbindungen soll dabei das Anionen-Bismutat-Netzwerk darstellen und es ist zu erwarten, dass die drei bisher vorgestellten Bismut-Anionen-Polyeder auch in Kombinationen auftreten können. Für einen erweiterten Überblick über Sulfosalze sei auf den Übersichtsartikel von *Moëlo* et al. [21] verwiesen.

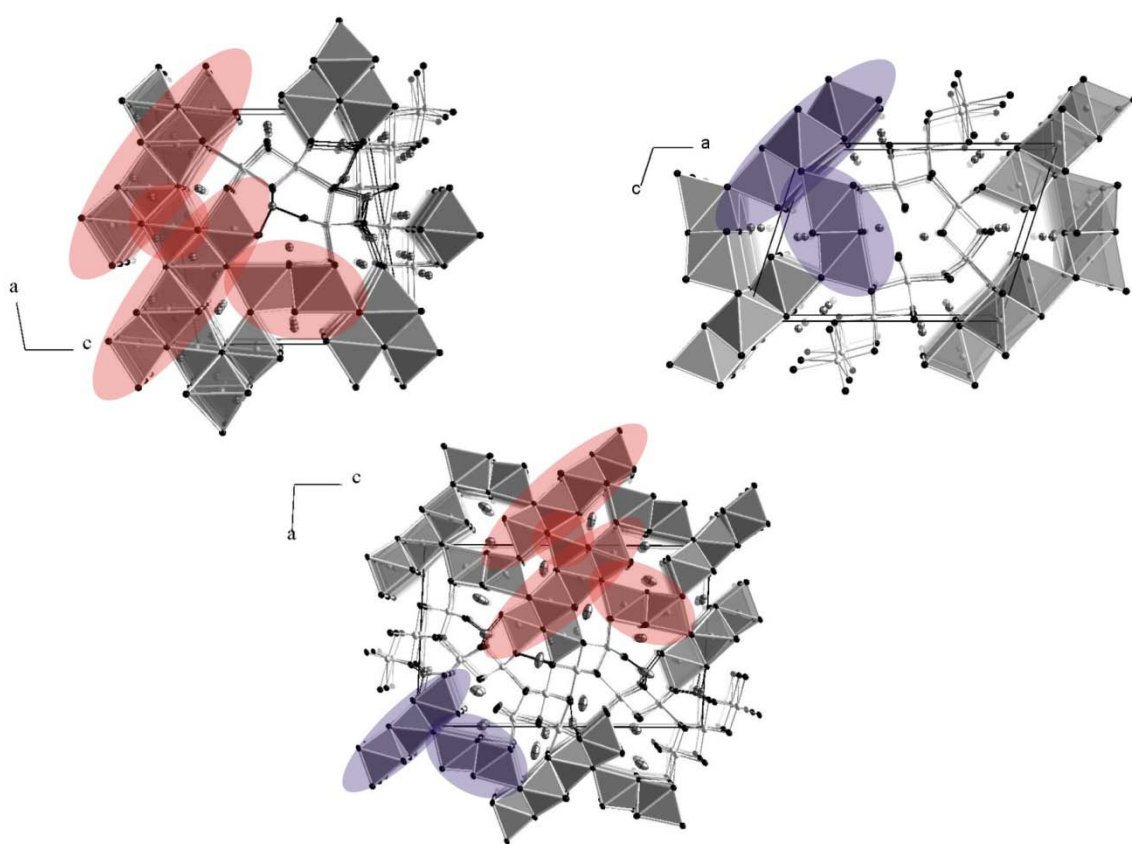


Abb. 2.7: links: Projektion der Kristallstruktur des Cuprobismutits $\text{Cu}_{2,58}\text{Bi}_{3,14}\text{S}_6$; rechts: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$; unten: Projektion der Kristallstruktur des Hoderushits $\text{Cu}_{8,5}\text{Bi}_{11,75}\text{S}_{22}$.

Ein erstes Beispiel für die Verknüpfungsvariabilität der Bismut-Anionen-Polyeder sollen die cuprobismutithomologen Verbindungen sein. In Abbildung 2.7 ist links oben eine Projektion der Kristallstruktur eines Cuprobismutits dargestellt. Die „ideale“ Zusammensetzung $3(\text{Cu},\text{Ag})_2\text{S} \cdot 4\text{Bi}_2\text{S}_3$ nach *Hillebrand* [22] wird hier nicht erreicht. Die abgebildete Zusammensetzung wurde von *Ozawa* und *Nowacki* [23] bei synthetischem Cuprobismutit erhalten. Die Kristallstruktur weist einige bereits bekannte Charakteristika auf.

Zunächst kann ein Viererstrang aus Polyedern mit der Abfolge einfach überkapptes trigonales Prisma, Oktaeder, Oktaeder und einfach überkapptes trigonales Prisma identifiziert werden. Bei diesem Strang ist besonders die Mischbesetzung der oktaedrisch umgebenen Bismutkationen durch Kupfer(I)-Ionen zu erwähnen, denn sie findet nicht im Zentrum des Oktaeders statt. Die Kupfer(I)-Ionen besetzen zumeist die von ihnen präferierten trigonalen Lücken auf den Oktaederflächen. In Richtung [100] findet die Assoziation der Viererstränge durch ein weiteres, oktaedrisch durch Sulfidionen umgebenes Bismutkation statt. Auch diese Position weist eine Bismut-Kupfer-Mischbesetzung auf, was sich auf die geringere Möglichkeit zum gegenseitigen Ausweichen der Bismutkationen in oktaedrischen Umgebungen, verglichen mit einfach-überkappt-trigonal-prismatischen, zurückführen lässt. Die so entstandenen Schichten sind über Ecken und Kanten durch einen Zweierstrang einfach überkappter trigonaler Prismen zum rigiden Bismut-Anionen-Netzwerk verknüpft. In den trigonalen und tetraedrischen Lücken des Grundgerüsts befinden sich weitere Kupfer(I)-Ionen.

Eine cuprobismutithomologe Verbindung, der Hodrushit [24], weist ähnliche Bismut-Anionen-Umgebungen auf. Auch hier zeigen sich die Viererstränge in derselben Abfolge, sind wieder durch ein oktaedrisch umgebenes Bismutkation zu Schichten verbunden und knüpfen zur nächsten Schicht abermals über einen Doppelstrang aus einfach überkappten trigonalen Prismen (Abb. 2.7, rot unterlegt). Der Unterschied besteht im Wesen der nächstfolgenden Schicht. Es handelt sich hier um Dreierstränge, die ein bismutzentriertes Oktaeder weniger aufweisen, ohne dabei eine oktaedrische, durch Bismutkationen besetzte Lücke zu teilen.

Dieser Schichtaufbau schließt den Kreis zu der in Abbildung 2.7 rechts dargestellten Struktur des $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$. Dreierstränge mit der Reihenfolge einfach überkapptes trigonales Prisma, Oktaeder, gefolgt von einem einfach überkappten trigonalen Prisma sind durch Doppelstränge einfach überkappter trigonaler Prismen zum 3D-Netzwerk kondensiert. Die blaue Umrahmung zeigt die Ähnlichkeit zum Hodrushit. Diese ternäre Phase konnte nur von *Mariolacos et al.* [25] dargestellt werden. Durch geringe Substitution der Kupfer- durch Eisenkationen tritt sie aber auch natürlich, in der Zusammensetzung $\text{Cu}_{3,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Bi}_5\text{S}_{10}$, auf. Man spricht dann vom Kupčikit [26].

Verwandtschaft zu den cuprobismutithomologen Verbindungen zeigen $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ [27], das isotype Selenid [28] und der Paderait $\text{AgCu}_6\text{PbBi}_{12}\text{S}_{22}$ [29].

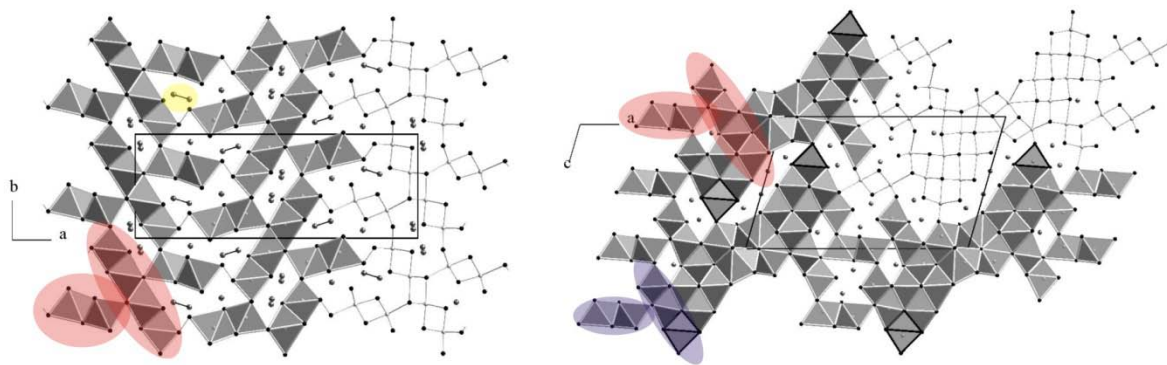


Abb. 2.8: links: Projektion von $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ entlang [001]; rechts: Projektion des Paderaits $\text{AgCu}_6\text{PbBi}_{12}\text{S}_{22}$ entlang [010].

In Abbildung 2.8 ist die Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ [27] dargestellt. Rot unterlegt sind die schon vom Cuprobismutit bekannten Viererstränge und die Doppelstränge aus einfach überkappten trigonalen Prismen, welche hier nicht zur Verknüpfung der Viererstränge führen. Allerdings tritt ein bisher nicht beschriebenes Strukturelement auf, das Disulfidanion S_2^{2-} . Es wirkt verbrückend zwischen den entstandenen Schichten und generiert somit ein dreidimensionales Netzwerk. Die Kupfer(I)-Ionen besetzen dabei die entstehenden trigonalen und tetraedrischen Lücken. Auffällig ist weiterhin der kurze Cu–Cu-Abstand von 271,7 pm, der, als schwach bindende Wechselwirkung gedeutet, zu unendlichen Kupfer(I)-Strängen in Richtung [001] führt, welche in Abbildung 2.8 gelb unterlegt sind. Das gemeinsame Auftreten oxidierter Dichalkogenid- und reduzierter Kupfer(I)-Spezies mit kurzem Abstand wurde auch in einer in dieser Arbeit vorgestellten Substanz vorgefunden und soll an entsprechender Stelle näher diskutiert werden (Kap. 4.10).

Der Paderait $\text{AgCu}_6\text{PbBi}_{12}\text{S}_{22}$ weist ebenfalls Strukturmerkmale des Cuprobismutits auf; Vierer- und Dreierstränge in besagter Abfolge und Doppelstränge einfach überkappter trigonaler Prismen. In Abbildung 2.8 sind diese in gleicher Weise hervorgehoben wie in Abbildung 2.7. Unterschiede zeigen sich neben der Verknüpfung der einzelnen Pakete auch in der Konstitution des Dreierstranges. Er schließt gegenüber des einfach-überkappt-trigonal-prismatischen Stranges mit einem einfach überkappten trigonalen Prisma ab, welches durch Sulfidionen aufgebaut wird, die ein Bleikation umgeben (Abb. 2.8, schwarzumrandete Polyeder). Die Dreier- und Viererstränge sind miteinander durch zwei oktaedrisch umgebene Bismutkationen verbunden, welche einerseits mit dem Bleipolyeder und dem Oktaeder des Dreierstrangs und andererseits mit dem dem Doppelstrang abgewandten einfach überkappten trigonalen Prisma und dem daran kondensierten Oktaeder des Viererstrangs kantenverknüpft

vorliegen. Die beiden letztgenannten Polyeder sind auf der gegenüberliegenden Seite an zwei einfach überkappte trigonale Prismen der Anionen um die Bismutkationen gebunden. Eine zweizählige Drehachse entlang [010] überführt das gesamte Strangpaket in das symmetrisch äquivalente. Diese Gesamtstränge sind über die Bleipolyeder und die zweifach überkappten trigonalen Prismen mittels Kantenverknüpfung zu Schichten verbunden. Die letztliche Verknüpfung der Dreier- und Viererstränge über die Doppelstränge der einfach überkappten trigonalen Prismen führt zum rigiden Bismut-Anionen-Netzwerk. In die entstehenden Hohlräume sind die Kupfer- und Silberkationen in trigonaler oder tetraedrischer Umgebung eingelagert.

Weitere Vertreter im System Cu/Bi/S sind die pavonithomologen Verbindungen. Da diese ebenfalls in den quaternären Verbindungen auftreten, sollen nähere Erläuterungen dort folgen (Kap. 2.3). Grundsätzlich setzen sie sich aus zwei Typen von Schichtpaketen zusammen. Einerseits sind es Doppelstränge aus einfach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um Bismutkationen, zwischen denen Kupfer(I)-Kationen in oktaedrische Lücken eingelagert sind, andererseits diagonal dazu verlaufende Oktaederstränge der Anionen um mischbesetzte Bismut- und Kupferpositionen. Die Mischbesetzung rührt wahrscheinlich wie im Cuprobismutit [23] (Abb. 2.7) durch geringere Möglichkeiten zum gegenseitigen Ausweichen der Bismutkationen her. Neben der Besetzung der oktaedrischen Position durch die Kupfer(I)-Kationen findet auch eine Teilbesetzung auf den Oktaederflächen statt. Die Präferenz von Cu(I)-Ionen für die so entstehende trigonale Umgebung wurde an anderer Stelle bereits erwähnt. Die Anzahl der diagonal verlaufenden Oktaeder kann in dieser Schicht von null bis elf variieren [30]. In Abbildung 2.9 sind zwei Beispiele des ternären Systems dargestellt. Auf der linken Seite ist mit $\text{Cu}_{1,77}\text{Bi}_{4,57}\text{S}_8$ [31] dabei ein Vertreter mit drei Oktaedern zu sehen, wohingegen vier Oktaeder das Schichtpaket des $\text{Cu}_{2,93}\text{Bi}_{4,79}\text{S}_9$ [31] ausbilden. In beiden Verbindungen rücken die Kupfer(I)-Ionen von der oktaedrischen Lücke ab.

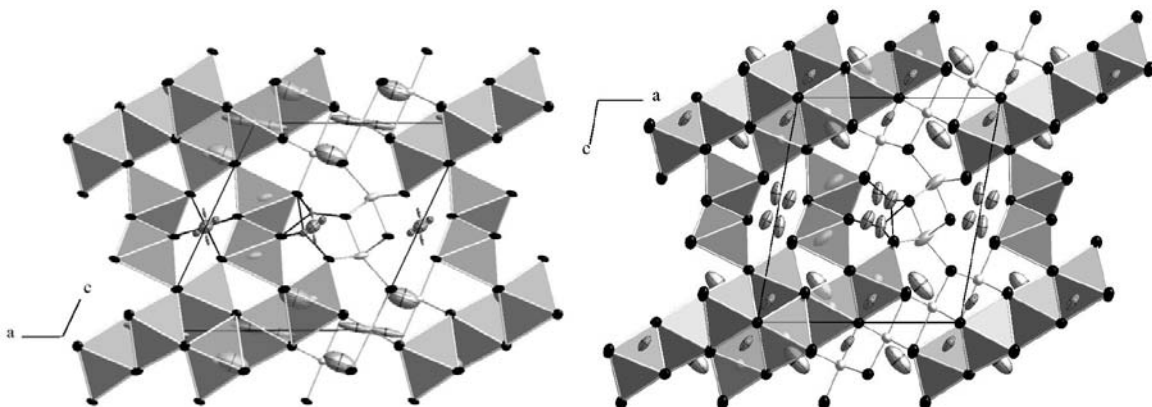


Abb. 2.9: links: Projektion des Pavonits $\text{Cu}_{1,77}\text{Bi}_{4,57}\text{S}_8$; rechts: Projektion des Pavonits $\text{Cu}_{2,93}\text{Bi}_{4,79}\text{S}_9$.

Im $\text{Cu}_{1,77}\text{Bi}_{4,57}\text{S}_8$ ist eine Mischbesetzung des Oktaederzentrums zu erkennen; im $\text{Cu}_{3,21}\text{Bi}_{4,79}\text{S}_9$ wird die oktaedrische Position nicht mehr durch Kupfer(I)-Ionen besetzt und es zeigen sich ausschließlich trigonale Umgebungen für mögliche Kupfer(I)-Ionen-Positionen. Erstere Verbindung zeigt auch keine Ausordnung im kochsalzartigen Teil des Pavonits, was sich in Überstrukturefflexen äußern sollte. Die zweite Verbindung allerdings weist jene auf und die Autoren vermuten ebendiese Ausordnung in Bismut- und Kupfercluster entlang [010].

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Verbindung Cu_9BiS_6 beobachtet [32], deren gemittelte Kristallstruktur in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Man erkennt einerseits eine kochsalzähnliche Anordnung der Bismut- und Schwefelionen und andererseits ein Kupfer- und Chalkogenarrangement, welches bereits beim Berzelianit [18] beschrieben wurde (Abb. 2.6). Im Cu_9BiS_6 zeigten sich Überstrukturefflexe, die von einer Ausordnung in sphärische Cluster des Bismuts und Kupfers von etwa 18 Å Durchmesser herrühren. Die Satellitenreflexe wiesen allerdings noch Diffusitäten auf, die mittels statistischer Besetzung von Kupfer- und Bismutpositionen verbessert verfeinert werden konnten [32].

Neben diesen sehr komplex anmutenden Kristallstrukturen sind auch einfache ternäre Strukturen beobachtet worden. Der Emplektit CuBiS_2 [33] zeigt in der hier verwandten Betrachtungsweise eine Schichtstruktur (Abb. 2.10, mittig). Sie besteht einerseits aus Oktaedern der Sulfidionen um die Bismutkationen, die über Ecken- und Kantenverknüpfung Schichten in Richtung [010] ausbilden, und andererseits aus tetraedrisch umgebenen Kupfer(I)-Kationen, die diese Schichten voneinander separieren.

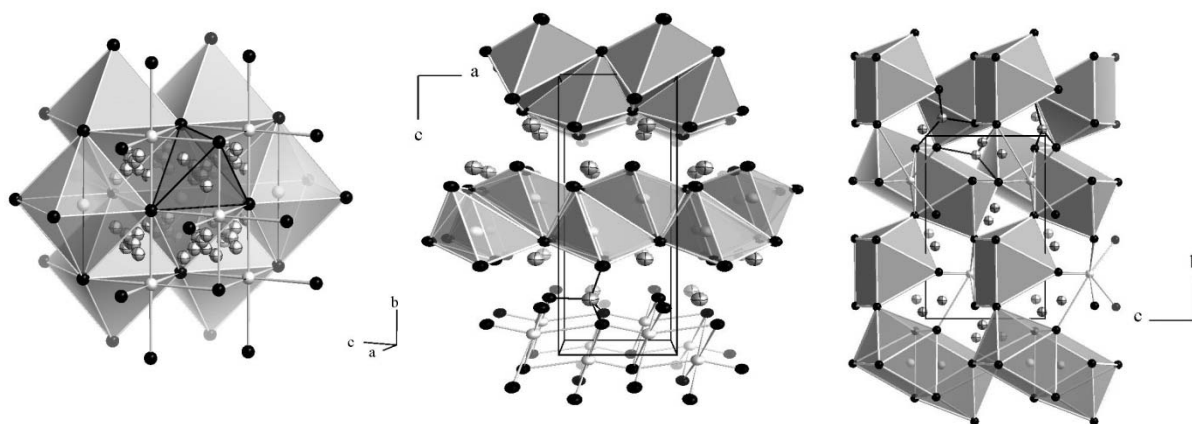


Abb. 2.10: links: Projektion der Kristallstruktur des Cu_9BiS_6 ; mittig: Projektion der Kristallstruktur des Emplektits CuBiS_2 ; rechts: Projektion der Struktur des Wittichenits Cu_3BiS_3 .

Die letzte hier beschriebene Struktur im System Cu/Bi/S soll die des Wittichenits Cu_3BiS_3 [34] sein. Die Projektion der Kristallstruktur (Abb. 2.10) zeigt einmal mehr ein häufig auftretendes Polyeder der Anionen um die Bismutkationen: Das einfach überkappte trigonale Prisma. Diese Grundeinheiten sind hier über Ecken und Kanten zum

dreidimensionalen Grundgerüst verknüpft. In den entstandenen Hohlräumen befinden sich drei Kupfer(I)-Ionen, welche alle trigonal durch Sulfidionen umgeben sind.

2.3 Quaternäre Systeme Cu/Bi/Q/X ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$)

In den Systemen Cu/Bi/Q/X mit $Q = S, Se$ und $X = Cl, Br, I$ gibt es neben den bereits erwähnten drei Verbindungen der Diplomarbeit „Synthese, Kristallstrukturen und physikalisch-chemische Eigenschaften quaternärer Sulfidchloride im System Cu/Bi/S/Cl“ [1] noch weitere, welche den bisher bekannten Phasenraum komplettieren. Dazu gehören im System Cu/Bi/S/Cl die von *Ruck et al.* publizierte Verbindung $CuBiSCl_2$ [30a] (Abb. 2.11), die in Verwandtschaft zu den Pavoniten steht (Kap. 2.2 und 4.7).

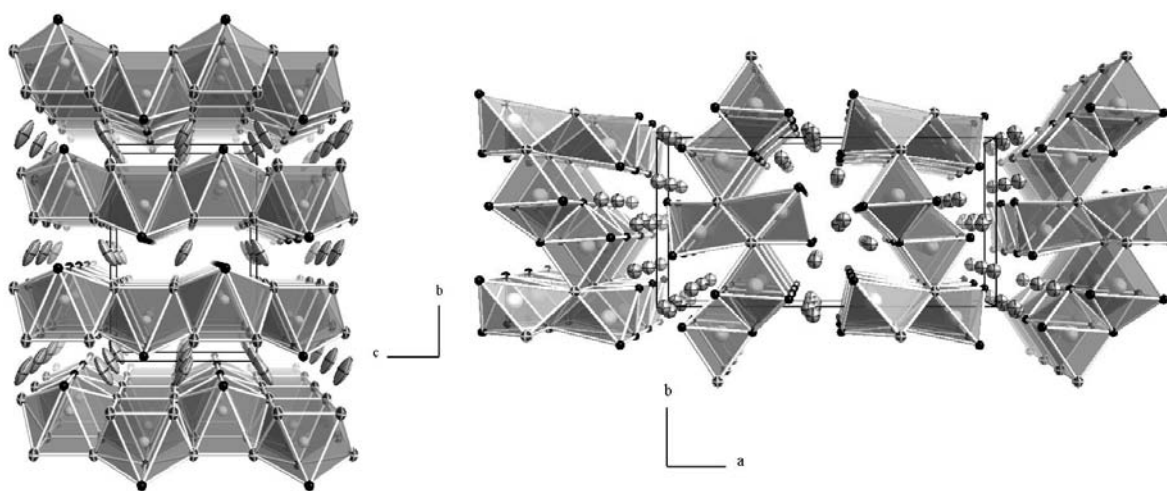


Abb. 2.11: links: Projektion der Kristallstruktur von $CuBiSCl_2$ mit anisotropen Schwingungsellipsoiden; rechts: Projektion der Kristallstruktur von $Cu_3Bi_2S_4Cl$ mit isotroper Auslenkung.

Hier bilden zweifach überkappte trigonale Prismen aus zwei Sulfid- und sechs Chloridionen um die Bismutkationen das Grundgerüst der Struktur. Deren Verknüpfung führt zu einem schichtartigen Skelett ${}^2_{\infty} [BiS_{2/2}Cl_{6/3}]^-$. Die Separierung der Schichten erfolgt durch Kupfer(I)-Ionen, welche in die entstandenen Oktaederlücken eingelagert sind. Schon bei dieser Verbindung liegt eine gesteigerte Beweglichkeit der Kupfer(I)-Ionen vor, was in Form stark elongierter Schwingungsellipsoide sichtbar wird. Weiterhin zeigt sich die Verwandtschaft zur silberanalogen Verbindungen, da diese eine isotype Struktur ausbildet.

Die zweite bekannte Verbindung in diesem System ist $Cu_3Bi_2S_4Cl$ (Abb. 2.11). Sie wurde von *Lewis et al.* [35] beschrieben, und es zeigen sich neben den einfach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um die Bismutkationen auch verzerrt oktaedrische Umgebungen. Die Verknüpfung dieser Polyeder über Ecken, Kanten und Flächen führt hier ebenfalls zu Schichten, welche durch die Kupfer(I)-Ionen separiert werden. Die für Kupfer(I)-Ionen erwarteten Koordinationen durch die Anionen, trigonal oder tetraedisch, sind ebenso

bei dieser Verbindung vorzufinden. Es treten aber auch trigonal-pyramidale und lineare Umgebungen auf. Auffällig sind außerdem die Schwingungsellipsoide zweier Schwefelionen, die in der publizierten Verbindung nicht positiv definit sind. Eine genauere Untersuchung der Verbindung in [1] weist auf eine Phasenbreite hin. Hier wurden zwei Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. In beiden Fällen konnte das Artefakt der negativ definiten Schwingungsellipsoide vermieden werden. Neben einer Vielzahl gesplitteter Kupferpositionen in beiden Fällen trat in einem Fall eine Unterbesetzung der Kupfer(I)-Ionen und eine Splitbesetzung eines Bismutkations auf. Dies führte zu einer allgemeinen Summenformel $\text{Cu}_{3-x}\text{Bi}_{2-2y}\text{S}_{4-x-3y}\text{Cl}_{1+x+3y}$ [1].

Ähnliche Verhältnisse könnten auch in der Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Br}$ [36] auftreten, die isotyp zum Chloranalogon kristallisiert. Sie wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. In diesem System, Cu/Bi/S/Br, sind außer der genannten Verbindung keine weiteren publiziert.

Um die Reihe der aussichtsreichen Halogenide zu vervollständigen, muss der Blick auch zum System Cu/Bi/S/I schweifen, in dem bisher zwei Verbindungen publiziert wurden. Schon die Betrachtung der ersten Kristallstruktur schärft den Blick für die in den untersuchten Systemen auftretenden Strukturbesonderheiten. Es handelt sich um die von *Makovicky et al.* [37] veröffentlichte Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{I}_3$ (Abb. 2.12). Das Grundgerüst der Verbindung wird scheinbar abermals aus einfach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um die Bismutkationen gebildet. Diese sind über Flächen und Kanten zu Zweiersträngen kondensiert. Bei genauerer Untersuchung lässt sich allerdings feststellen, dass einerseits die nur über Flächen verknüpften einfach überkappten trigonalen Prismen eigentlich als quadratische Pyramiden vorliegen, da die Abstände zu den koordinierenden Iodidionen zu groß sind. Andererseits liegt eine Splittung der Bismutkationen in den anderen Zweiersträngen vor. Letzteres korreliert mit der Teilbesetzung einer Anionenposition durch Iodid- und Sulfidionen.

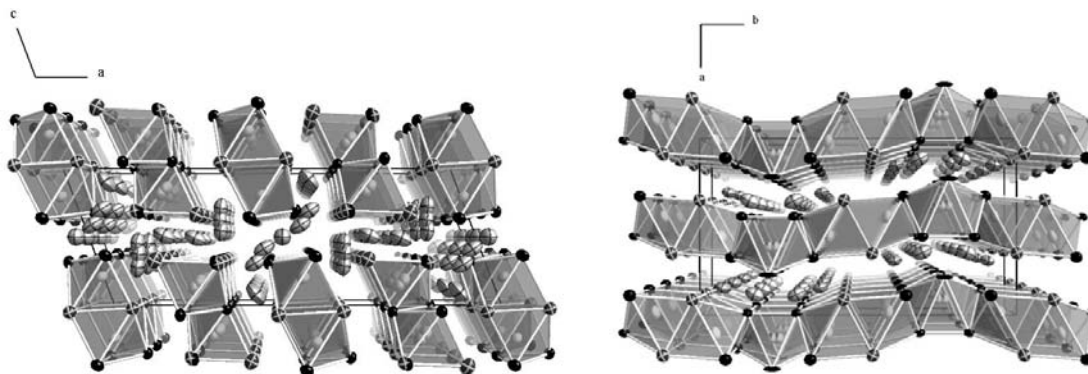


Abb. 2.12: links: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{I}_3$; rechts: Projektion der Kristallstruktur von $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{Cu}_{2-x}\text{S}_5\text{I}_2$; die Bi/Pb-Splitposition ist anteilig hell- (Bi) und dunkelgrau (Pb) mit $x = 0,88$ dargestellt.

Die Zwischenräume der Verbindung sind durch Kupfer(I)-Ionen besetzt. In der vorgestellten Verbindung liegen voll- und unterbesetzte Positionen vor. Der Abstand einiger unterbesetzter Positionen zueinander ist sehr gering. Man könnte dies mit einem leichten Wechsel der Kupferionen von einer zur nächsten Position interpretieren, was ein erster Schritt in Richtung Ionenleitfähigkeit wäre. Die Koordination der Kupfer(I)-Ionen variiert auch in dieser Verbindung zwischen tetraedrisch und trigonal. Die Autoren vermuten in der vorliegenden Struktur eine relativ leichte Diffusion der Kupferionen parallel [001].

Die zweite in diesem System bekannte Verbindung ist $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{Cu}_{2-x}\text{S}_5\text{I}_2$. Sie wurde in der Literatur mit $x = 0,88$ beschrieben [38], wobei man aber von einer Varianz $0 \leq x \leq 1$ ausgeht. Dementsprechend wird sie hier bei den Verbindungen Cu/Bi/S/I besprochen.

Die Grundstruktur besteht wiederum aus einfach und zweifach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um die Bismutkationen (Abb. 2.12). Gleiche Polyeder sind über die Prismengrundfläche in Richtung [001] zu Strängen verknüpft. Eine Kondensation über Flächen führt zu Schichten. Zwischen den Schichten befinden sich auch hier trigonal und tetraedrisch durch die Anionen umgebene Kupfer(I)-Ionen. Besonderheit der Struktur ist zum einen die Splittung der Bi/Pb-Lage und andererseits die Unterbesetzung einer Kupferlage, die mit der obigen Teilbesetzung in Verbindung gebracht werden kann, oder aus dem kurzen Cu–Cu-Abstand (278 pm) resultiert.

In den Systemen Cu/Bi/Se/X mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I sind vor kurzer Zeit zwei pavonithomologe Verbindungen publiziert worden [39]. Sie wurden im Rahmen der Diplomarbeit von *Thybaut* erhalten [40]. Es handelt sich um die Verbindungen $\text{Cu}_{3,1}\text{Bi}_{9,4}\text{Se}_{15,3}\text{I}_{0,7}$ und $\text{Cu}_{4,5}\text{Bi}_{10}\text{Se}_{16,5}\text{I}_{1,5}$ (Abb. 2.13). Beide kristallisieren in der Raumgruppe $C2/m$.

An diesen beiden Beispielen lassen sich die Regeln der pavonithomologen Reihe [41] sehr gut näher erläutern. Als erstes kann man eine Einteilung in zwei Schichtpakete, die in diesen Kristallstrukturen in Richtung [001] alternierend auftreten, vornehmen.

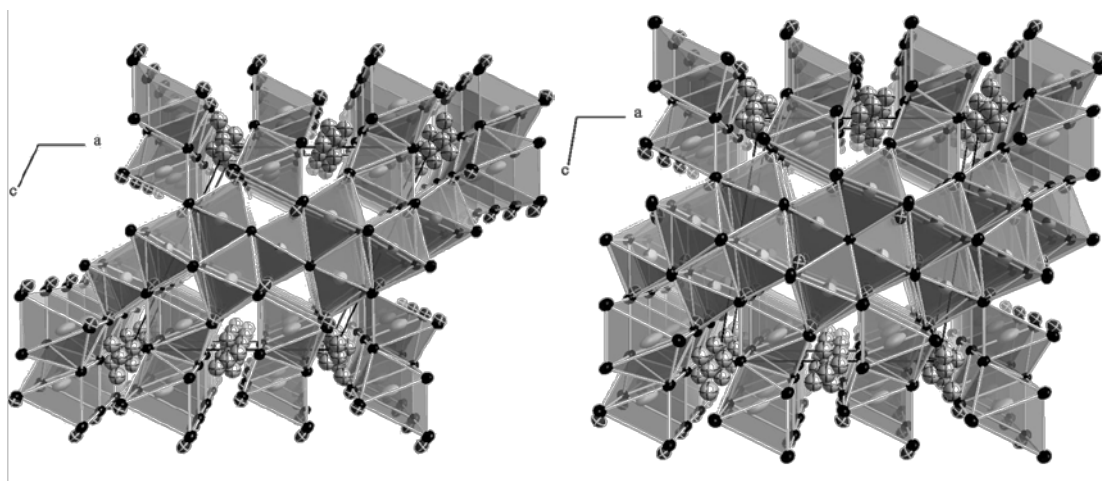


Abb. 2.13: links: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{3,1}\text{Bi}_{9,4}\text{Se}_{15,3}\text{I}_{0,7}$; rechts: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{4,5}\text{Bi}_{10}\text{Se}_{16,5}\text{I}_{1,5}$. Die Bi/Cu-Splitpositionen sind anteilig hell- (Bi) und dunkelgrau (Cu) dargestellt.

Das erste besteht aus einfach überkappten trigonalen Prismen der Anionen um die Bismutkationen, welche über die Prismengrundfläche zu Strängen und über eine Überkappungsfläche zu Doppelsträngen verknüpft sind. In den entstehenden Oktaederlücken sind Kupfer(I)-Ionen eingelagert, die teilbesetzt und fehlgeordnet auftreten können und dieses Schichtpaket vervollständigen. Die Koordination der Kupfer(I)-Ionen variiert von oktaedrisch hin zu tetraedrisch. In einer Elementarzelle sind bei Einhaltung bestimmter Kriterien, nämlich kristallchemisch sinnvolle Cu–Cu-Abstände, dadurch bedingte Abfolgekriterien und damit einhergehender Anionenteilbesetzung, 2,5 Kupferionen in diesen Schichten vorhanden. Ein nahezu gleicher Aufbau des Schichtpakets in den Verbindungen ließ den Autor zum Schluss einer Systematik kommen, die bei weiteren Vertretern dieser Verbindungsklasse in diesem System zum Tragen kommen sollte [41].

Der entscheidende Unterschied beider Verbindungen liegt im zweiten Schichtpaket. Formal handelt es sich um eine Abfolge von diagonal zu obiger Schicht verlaufenden Oktaedern, welche untereinander kantenverknüpft vorliegen, und mittels Eckenverknüpfung an die Prismendoppelstränge koppeln. Die Anzahl der Oktaeder kann dabei, wie bereits erwähnt, von null bis elf variieren [30]. Der zweite Unterschied zwischen den einzelnen pavonithomologen Verbindungen ist die Besetzung der Oktaederzentren. Sie werden meist durch Bismutkationen und das jeweilige Münzmetallion mischbesetzt. Den entsprechenden Besetzungsverhältnissen müssen sich die Anionen anpassen und ebenfalls mischbesetzt vorliegen, um Ladungsneutralität zu erreichen. All dies führt zu einer komplizierten Summenformel:

$$M_{y+2Nx}\text{Bi}_{4+2N(1-x)}Q_{2+y+2N(2-2x)}X_{8-y+2N(2x-1)} \quad (N \geq 0; 0 \leq x \leq 0,5) \text{ mit } M = \text{Cu, Ag}; Q = \text{S, Se}; X = \text{Cl, Br, I. } N \text{ beschreibt dabei die Anzahl der separierenden Oktaeder, } x \text{ den}$$

Kupferanteil in der Oktaederschicht und y die Kupferanzahl zwischen den Prismendoppelsträngen. $\text{Cu}_{4,5}\text{Bi}_{10}\text{Se}_{16,5}\text{I}_{1,5}$ wäre nach dieser Betrachtungsweise ein Pavonit mit $N = 4$, $x = 0,25$ und $y = 2,5$. $\text{Cu}_{3,1}\text{Bi}_{9,4}\text{Se}_{15,3}\text{I}_{0,7}$ hätte die Kennzahlen $N = 3$, $x = 0,1$ und $y = 2,5$.

In der Dissertation von *Poudeu* sind 18 Verbindungen beschrieben worden [42], die sich in die pavonithomologe Reihe einordnen lassen. Das verwendete Münzmetall war hier allerdings Silber. In den Systemen Cu/Bi/Q/X ($Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) wird ebenfalls erwartet, dass ein enormes Potential bezüglich der Quantität an pavonithomologen Verbindungen besteht. Dass dies allerdings nicht das Ziel dieser Arbeit war, liegt an der sehr gering ausgeprägten Fehlordnung der Kupfer(I)-Ionen in diesen Verbindungen, die zudem nur in der Prismendoppelschicht auftritt. Dementsprechend wurden andere Zusammensetzungen präferiert, die eine Fehlordnung erwarten lassen, wie beispielsweise die in [1] gefundenen.

Ein erstes Beispiel daraus ist $\text{Cu}_7\text{Bi}_6\text{S}_{10}\text{Cl}_5$ (Abb. 2.14) [43]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$. Der erste Blick auf die Projektion der Struktur in Richtung [010] lässt eine Fehlordnung der Kupfer(I)-Ionen erkennen, die bei Weitem die der bisher vorgestellten übersteigt. Eine Analyse mittels JPDF zeigt für sie durchgängige Pfade entlang [010]. Die Koordinationspolyeder der Anionen um die Bismutkationen sind abermals einfach überkappte trigonale Prismen. Diese sind über Kanten und Flächen zu Schichten kondensiert. Die entstehenden Lücken werden wiederum durch fehlgeordnete Kupfer(I)-Ionen befüllt.

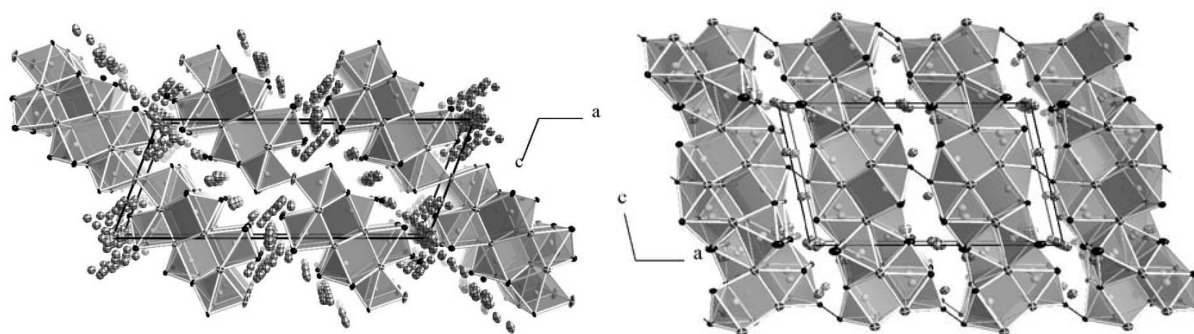


Abb. 2.14: Links: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_7\text{Bi}_6\text{S}_{10}\text{Cl}_5$; rechts: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$.

Die zweite Verbindung $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ [2] kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $C2/m$. Das Skelett der Verbindung, die Anionenpolyeder um die Bismutkationen, stellen erneut einfach überkappte trigonale Prismen dar. Daneben treten aber auch oktaedrische und zweifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordinationen auf. Über Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung werden aus diesen Grundbausteinen Schichten gebildet, die ihrerseits über Disulfidbrücken ein dreidimensionales Netzwerk generieren. Wiederum treten für

Kupfer(I)-Ionen typische Umgebungen — trigonal und tetraedrisch — in nächster Nähe zueinander auf, was die Möglichkeit der Bildung eines durchgängigen Pfades für diese Ionen eröffnet. Dieser wird mittels JPDF-Analyse auch gefunden.

Die letzte in [1] untersuchte und beschriebene Verbindung ist $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P6/m$. Die kristallographisch erhaltenen Daten sollten in Einklang mit der daraus resultierenden Konsequenz einer hohen ionischen Mobilität gebracht werden. Dazu wurde bereits in [1] eine Ionenleitfähigkeitsmessung durchgeführt. Da diese Untersuchung zwar erste Hinweise, aber noch keine aussagekräftigen quantitativen Ergebnisse lieferte, wurden Impedanzmessungen angestrebt, welche bei der Arbeitsgruppe von *Prof. Maier* am MPI Stuttgart im Verlaufe der Arbeit durchgeführt wurden [44] (Kap. 4.3).

2.4 Voraussetzungen für einen guten Ionenleiter

Die Anforderungen an einen guten Ionenleiter werden zu allererst durch die angedachte Anwendung bestimmt. Wird ein Material gesucht, welches fast keine elektronische Leitfähigkeit zeigt, beispielsweise als Festelektrolyt in Batterien, wird keine Verbindung nützlich sein, welche metallische oder halbleitende elektronische Leitfähigkeit aufweist, da sonst Kurzschlüsse auftreten würden. Sucht man allerdings, um beim Beispiel der Batterie zu bleiben, ein Material für eine der beiden Elektroden, ist eine gute elektronische und ionische Leitfähigkeit wünschenswert. Einerseits kann die Elektrodenreaktionen ablaufen, da keine Blockierung der Ionen stattfindet. Andererseits erfolgt auch keine Blockierung der Elektronen und der Durchtritt dieser durch die Elektrode zu den stromsammelnden oder -liefernden Komponenten der Batterie ist möglich.

Für eine hohe ionische Leitfähigkeit in einer Verbindung sollte erstens ein Überschuss an akzeptablen Gitterplätzen für die mobile Spezies vorliegen (Abb. 2.15). Zweitens sollten die Energiebarrieren zwischen den geordneten und fehlgeordneten Lagen sehr gering sein, wobei diese Lagen kontinuierlich durch den gesamten Kristall verlaufen sollten. Hierbei scheint das Vorhandensein leicht polarisierbarer Ionen von Vorteil zu sein, da gerade Verbindungen mit solcherlei Anionen sehr gute ionische Leitfähigkeiten aufweisen. Drittens sollte möglichst wenig Energie zur Aktivierung der mobilen Ionen notwendig sein. Diese drei Voraussetzungen werden meist nur von monovalenten und sowohl in drei- wie vierwertiger Koordination stabilen Ionen wie Li^+ , Ag^+ oder Cu^+ erfüllt. Dadurch sind auch ihre einzigartigen Leitfähigkeitseigenschaften nachvollziehbar. [45-48].

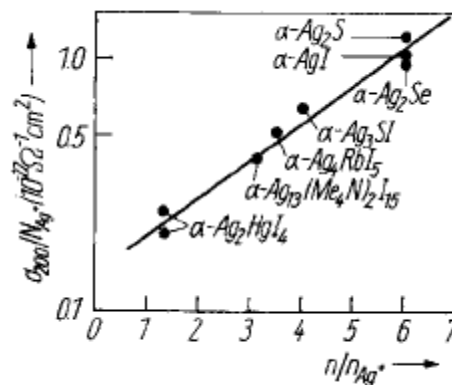


Abb. 2.15: Spezifische Leitfähigkeit (473 K) für Superionenleiter als Funktion der strukturellen Fehlordnung; n ist die Zahl der möglichen Silbergitterplätze, n_{Ag} die Zahl der Silberionen jeweils pro Elementarzelle [47].

Der Vergleich zwei- und dreidimensionaler Ionenleiter zeigt, dass letztere höhere ionische Leitfähigkeiten aufweisen. Als Beispiel sei Ag_5PyI_6 (Py = Pyridin) erwähnt, welches als dreidimensionaler Ionenleiter eine Leitfähigkeit von 0,077 S/cm bei Raumtemperatur und damit eine etwa zehnfach größere als die im selben System kristallisierende, zweidimensional leitende Verbindung $\text{Ag}_{18}\text{Py}_5\text{I}_{23}$ (0,008 S/cm) aufweist [47].

Sehr gute Ionenleiter werden auch als superionische Materialien bezeichnet. Es gibt keine scharfen Trennlinien zwischen guten und superionischen Leitern, man könnte aber eine ionische Leitfähigkeit von 10^{-2} S/cm als untere Grenze für die letztgenannten formulieren, wobei die besten Superionenleiter Werte von etwa 1 S/cm oder mehr erreichen. Sie können prinzipiell in drei Kategorien eingeordnet werden [48]:

Als Typ-I-Leiter werden Verbindungen bezeichnet, welche ihr superionisches Verhalten oberhalb eines Phasenübergangs erster Ordnung zeigen. Die α -Phase von Silberiodid weist beispielsweise oberhalb von 420 K nach einem β - α -Phasenübergang eine um drei Größenordnungen erhöhte ionische Leitfähigkeit auf (Abb. 2.16).

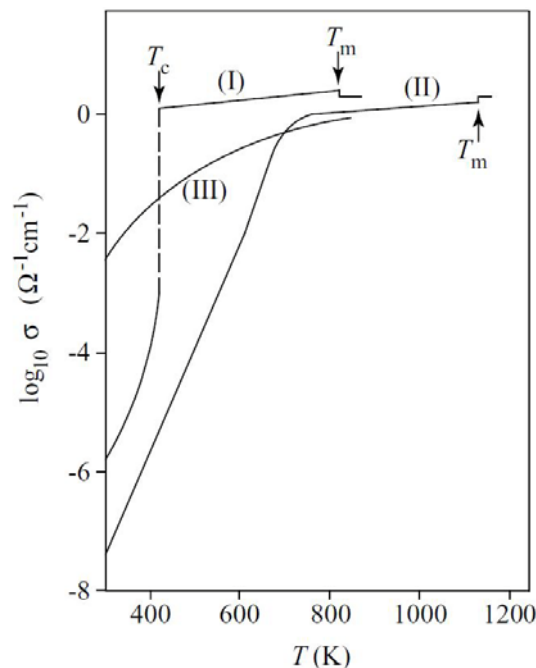


Abb. 2.16: Schematische Darstellung des Leitfähigkeitsverhaltens der drei Superionenleitertypen. T_c bezeichnet dabei die Phasenübergangstemperatur und T_m die Schmelztemperatur [48].

Typ-II-Leiter erreichen erhöhte Leitfähigkeiten aufgrund von stetigem Zuwachs der Fehlordnung unter Beibehaltung der Phase. Unterhalb der Übergangstemperatur T_c steigt dadurch die ionische Leitfähigkeit rapide an, bevor sie in ein Plateau fast gleichbleibender Leitfähigkeit übergeht (Abb. 2.16). Dieser superionische Phasenübergang wird dann meist

von Anomalien der spezifischen Wärme und der Gitterparameter begleitet. Ein Beispiel hierfür ist β -Bleidifluorid.

Verbindungen, die keine klaren Phasenübergänge aufweisen, aber hohe Werte der ionischen Leitfähigkeit aufgrund gesteigerter Mobilität einer (meist fixierten) Zahl thermisch aktivierter Defekte aufweisen, werden als Typ-III-Leiter klassifiziert. Eine Arrheniusauftragung der Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit sollte dabei lineares Verhalten zeigen. β -Natriumaluminate sind typische Vertreter des Typs III (Abb. 2.16).

Damit sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen alle dem Typ III ähneln, da sie keine Phasenübergänge aufweisen und die Zahl der Defekte nahezu konstant bleibt (Hoch- und Tieftemperaturmessungen zeigen nahezu dieselbe Anzahl an Lagen).

2.5 *Joint Probability Density Function*

Die **J**oint **P**robability **D**ensity **F**unction (JPDF) ist eine Funktion, die es ermöglicht, Pfade mobiler Ionen durch den Kristall zu berechnen [3, 46]. Erhält man aus röntgenographischen Daten Hinweise auf eine erhöhte Fehlordnung einer Elementspezies, beispielsweise in Form sehr stark elongierter Schwingungsellipsoide oder sehr dicht benachbarter Splitpositionen, kann man die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der einzelnen Atome zu einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion all jener Atome zusammenfassen, die an der Überlappung teilhaben:

$$JPDF_k(r) = \sum_i w_{ik} \cdot PDF_{ik}(r)$$

Dabei bezeichnet w_{ik} die Besetzung einer Position i durch ein Atom k . Summiert man über die gesamte Elementarzelle, können mögliche Ionenleitungswege identifiziert werden. $JPDF_k(r)$ bezeichnet dann die Wahrscheinlichkeit ein Atom k in einem Volumenelement an einem Ort r im Kristall anzutreffen. Aus diesen JPDF ist dann eine Abschätzung der Potentiale und Potentialbarrieren entlang der Diffusionspfade über $V(x) = V_0 - kT \ln[JPDF(x)]$ möglich [3].

2.6 Impedanzspektroskopie / Polarisationsmessungen

Die Impedanzspektroskopie wird dazu verwendet, die in einer Probe auftretenden, vielfältigen Leitungsphänomene zu separieren, um die Charakteristika einzelner Prozesse erkennen und näher untersuchen zu können. Hierbei wird Wechselspannung verwandt, deren Frequenz sukzessive erhöht wird. In Abhängigkeit des im Frequenzbereich vorherrschenden Phänomens tritt eine Phasenverschiebung des Stroms ein. Die Impedanz ist dabei die vektorielle Summe aus Realwiderstand (Ohmscher Anteil) und den Imaginärwiderständen (kapazitiver und induktiver Anteil). Einerseits kann eine Auftragung des Betrags der Impedanz und des Phasenwinkels gegen die Frequenz erfolgen, was als Bode-Diagramm bezeichnet wird, und andererseits eine Auftragung des Blindwiderstands gegen den Ohmschen Widerstand in einer sogenannten Ortskurve. Bei einer anschließenden Modellanpassung werden den Ortskurven elektronische Bauteile zugeordnet, die im Anschluss den Prozessen innerhalb der Probe oder Elektrodenübergangsphänomenen gleichgesetzt werden. Daraus können beispielsweise elektronische und ionische Leitungen getrennt und die jeweiligen Anteile zur Gesamtleitfähigkeit bestimmt werden.

In Abbildung 2.17 sind zwei simulierte Ortskurven dargestellt. Die linke zeigt ein sogenanntes Halbkreispotential, welches aus einer Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstands und eines Kondensators entsteht. Hier könnte man beispielsweise im Ohmschen Widerstand die „innere Reibung“ innerhalb eines Ionenleiters verstehen und im Kondensator die Befüllung der einzelnen Volumenelemente innerhalb der Probe mit beweglichen Ionen der anderen Volumenelemente.

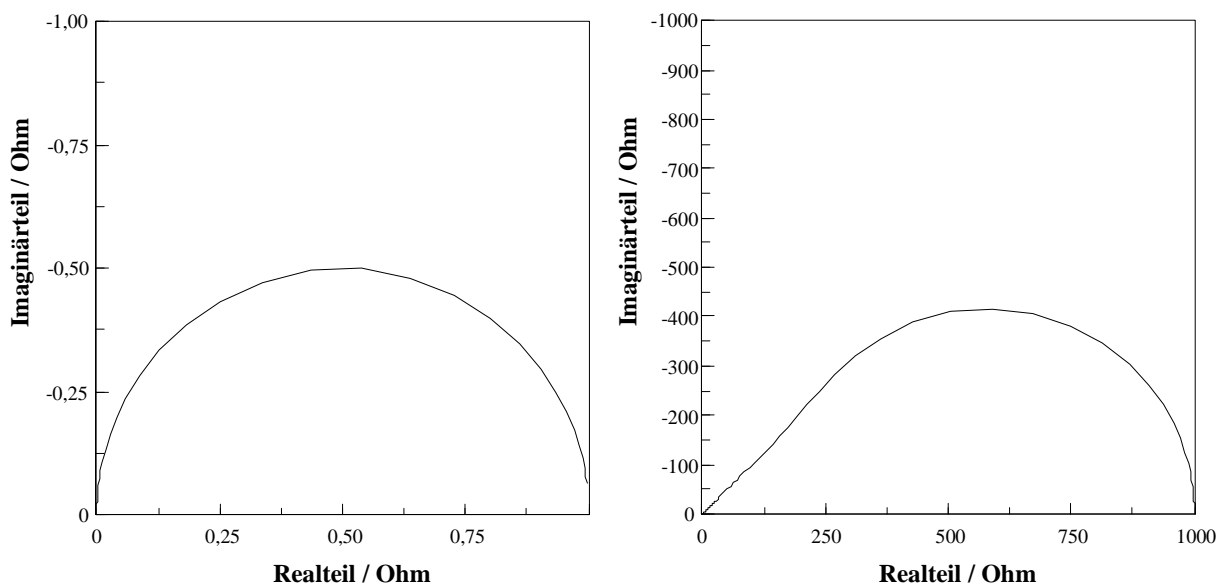


Abb. 2.17: links: Simulation einer Parallelschaltung aus einem Ohmschen Widerstand und einem Kondensator; rechts: Simulation eines Warburg-Elements.

Das rechte Diagramm zeigt die Simulation eines Warburg-Elements, welches die Diffusion der mobilen Ionen durch den Kristall beschreibt. Die Impedanz dieses Elements berechnet sich nach:

$$Z = \frac{R \cdot \tanh\left([I \cdot T \cdot \omega]^{\frac{1}{2}}\right)}{(I \cdot T \cdot \omega)^{\frac{1}{2}}}$$

R beschreibt wiederum die innere Reibung der Ionen innerhalb der Probe. T ergibt sich aus dem Quotienten der quadratischen effektiven Diffusionsstrecke und dem effektiven Diffusionskoeffizienten des betreffenden Partikels. Bei realen Messungen lassen sich noch weitere Kurven wiederfinden, die ihrerseits wieder durch andere elektronische Bauteile angepasst und anschließend beispielsweise Grenzflächenphänomenen zugeordnet werden können. Tiefergehende Erläuterungen sind [49] zu entnehmen.

Eine andere Möglichkeit, die elektronische von der ionischen Leitfähigkeit zu trennen und gleichzeitig den Diffusionskoeffizienten zu erhalten, sind Stöchiometriepolarisationsmessungen. Dazu wird ein kleiner Strom an elektronen- oder ionenblockierende Elektroden angelegt, die in ihrer Mitte die elektronen- und ionenleitende Probe beinhalten. Die Verwendung ausschließlich einer blockierenden Elektrode ist ebenfalls möglich. Augenmerk sollte darauf gelegt werden, dass die Zersetzungsspannung nicht überschritten wird. Kurz nach dem Einschalten des Stromes fließen die Elektronen und Ionen entsprechend ihrer Gleichgewichtsleitfähigkeit. Der Anteil der blockierten Spezies am Stromtransport nimmt kontinuierlich ab, da sie entweder an der blockierten Seite nicht durchtreten können, oder aber an der anderen blockierten Seite nicht nachgeliefert werden, oder beides. Im stationären Zustand kompensiert dann das chemische Potential der blockierten Spezies den elektrischen Potentialgradienten. Die Stationärspannung wird demnach nur durch die nichtblockierte Spezies hervorgerufen, und es lässt sich dessen spezifische Leitfähigkeit extrahieren. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D^δ ist dann aus dem Anstieg der Auftragung

$\lg \frac{U - U_\infty}{\text{mV}}$ gegen t möglich [50].

2.7 *ESR-Spektroskopie*

Die Elektronenspinresonanzspektroskopie ist ein der NMR-Spektroskopie verwandtes Messverfahren. Hierbei wird allerdings nicht der Atomkern betrachtet, sondern die Elektronen. Genauer gesagt erfolgt ein kontinuierliches oder gepulstes Einwirken eines elektromagnetischen Wechselfeldes. Stimmt die eingestrahlte Energie mit der Energiedifferenz zweier Zustände eines Elektronenspins überein, kommt es zur Resonanzabsorption aus dem eingestrahlten Feld, welche registriert wird. Die Frequenz, die zur Absorption führt, hängt im Wesentlichen von der Umgebung des Elektrons ab. Ein ESR-Signal kann nur auftreten, wenn ungepaarte Elektronen vorhanden sind, da sich sonst die Elektronenspins aufheben. Dementsprechend müssen die untersuchten Systeme zumindest paramagnetisch sein. Hier besteht also prinzipiell die Möglichkeit, Radikale nachzuweisen [51].

2.8 Thermoelektrische Materialien

Ausgehend von einer makroskopischen Transporttheorie kann folgende Gleichung abgeleitet werden [52]:

$$\vec{E} = R\vec{I} + S\vec{\nabla}T + \frac{1}{z}\vec{\nabla}\mu \quad (1).$$

Hierbei bezeichnet \vec{E} die elektrische Feldstärke, R den spezifischen elektrischen Widerstand, \vec{I} die elektrische Stromdichte, S den Seebeck-Koeffizienten und μ das chemische Potential.

Betrachtet man nun einen Fall konstanter Temperatur einer Probe, wird $\vec{\nabla}T$ in (1) null. Geht man von einer homogenen Beschaffenheit der Probe aus, ist $\vec{\nabla}\mu$ ebenso null, da das chemische Potential hier nur über einen Temperaturgradienten vom Ort abhängt. Man erhält das Ohmsche Gesetz

$$\vec{E} = R\vec{I} \quad (2).$$

So wird also ersichtlich, dass R bestimmt werden kann, indem eine Leitfähigkeitsmessung bei konstanter Temperatur, beispielsweise durch Abfuhr der Jouleschen Wärme, durchgeführt wird.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ wird eine stromlose Probe untersucht, deren Enden jeweils unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Mit

$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot L}{A \cdot \Delta T} \quad (3)$$

ist diese direkt zugänglich, wobei L die Länge der Probe zwischen den Messfühlern, ΔT die gemessene Temperaturdifferenz und \dot{Q} die Heizleistung einer Heizwendel an der heißeren Seite ist.

Zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten S werden zwei Materialien an zwei Stellen miteinander verbunden, wobei kein Strom fließt und die Verbindungsstellen verschiedene Temperaturen aufweisen. Anschließend wird die Potentialdifferenz zwischen dem Teil der Probe der einen und der anderen Seite gemessen. Nach (1) ergibt sich dann

$$\vec{E} = S\vec{\nabla}T + \frac{1}{z}\vec{\nabla}\mu = -\vec{\nabla}\phi \quad (4).$$

Bekannt ist nach der Messung aber nur $\Delta\phi$. Da die Differenz der chemischen Potentiale an den Messpunkten wiederum null ist und durch die Annahme, dass die Seebeck-Koeffizienten durch ihre Mittelwerte zwischen T und $T + \Delta T$ ersetzt werden können, ergibt sich vereinfacht aus (4)

$$\Delta\varphi = (S_A - S_B)\Delta T \quad (5),$$

wobei S_A und S_B die Seebeck-Koeffizienten der Materialien sind. Ist nun der Seebeck-Koeffizient eines Materials bekannt, kann der zweite direkt nach

$$S_B = S_A - \frac{U}{\Delta T} \quad (6)$$

bestimmt werden.

Die thermoelektrische Effektivität Z ergibt sich aus diesen drei messbaren Kenngrößen nach

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \quad (7),$$

wobei σ die spezifische Leitfähigkeit, also den reziproken spezifischen Widerstand, beschreibt.

Will man also ein gutes thermoelektrisches Material erhalten, sollten der Seebeck-Koeffizient und die spezifische Leitfähigkeit hoch, die spezifische Wärmeleitfähigkeit allerdings gering sein. Auch hier ist wieder das Anwendungsgebiet ausschlaggebend für die Wahl des Thermoelektrikums. Soll beispielsweise menschliche Körperwärme in elektrische Energie umgewandelt werden, muss das Thermoelektrikum auch bei so niedrigen Temperaturen und geringen Temperaturunterschieden gute Leistungscharakteristika aufweisen.

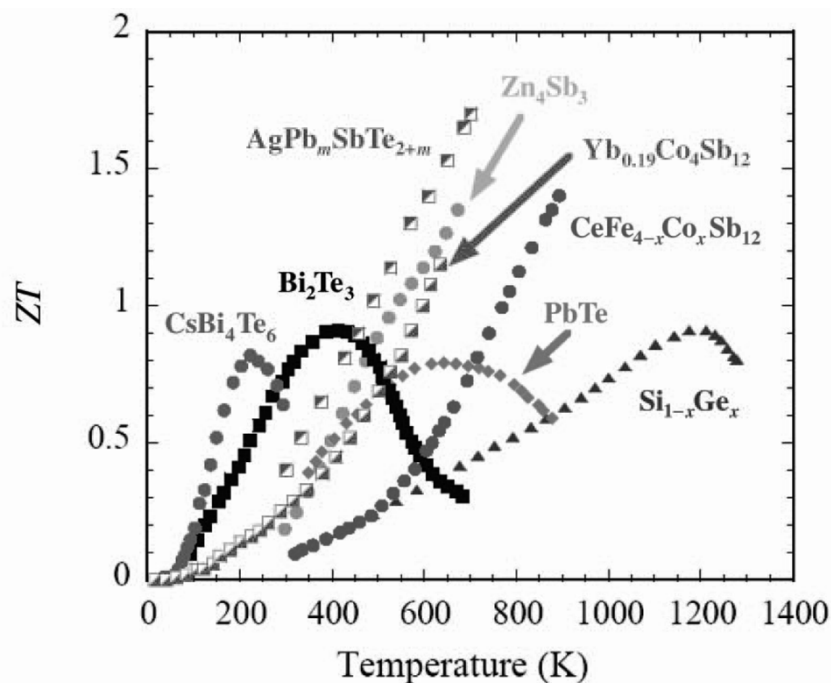


Abb. 2.18: ZT -Verteilung verschiedener Verbindung gegen die Temperatur aufgetragen (2006) [53].

In letzter Zeit werden vermehrt Thermoelektrika gesucht, die Verbrennungswärme jedweder Art transformieren. Diese sollten eine hohe thermische Stabilität aufweisen. In Abbildung 2.18 sind ZT -Werte verschiedener Materialien dargestellt. Hieraus lassen sich die für den jeweiligen Temperaturbereich am ehesten verwendbaren Materialien ableiten [53].

Slack [54] hat einen Ansatz formuliert, der die Eigenschaften der besten Thermoelektrika umreißt. Mit der sogenannten Phononenglas-Elektronenkristall-Beschreibung (PGEC) sind Materialien zu suchen, die die elektrischen Eigenschaften eines kristallinen Materials und zusätzlich die thermischen Eigenschaften eines amorphen oder glasartigen Stoffes besitzen. Damit sind vor allem Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($E_a \approx 10k_B T$) und hochmobilen Ladungsträgern [$\mu \approx 2000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$] gemeint, deren thermische Leitfähigkeit minimiert werden muss [55]. Erstrebenswerte Seebeck-Koeffizienten liegen etwa zwischen $150 \mu\text{V/K}$ und $250 \mu\text{V/K}$ oder höher [53]. Die elektronische Leitfähigkeit guter Thermoelektrika sollte Werte von etwa 10^3 S/cm aufweisen [53]. Wünschenswerte thermische Leitfähigkeiten liegen unterhalb von 2 W/(mK) , wobei die Phononenwärmeleitfähigkeit im Bereich der elektronischen Wärmeleitfähigkeit liegen sollte [53].

Um nun die Gütezahl ZT zu erhöhen, muss man deren einzelne Komponenten betrachten. Die elektronische Leitfähigkeit ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz direkt mit dem elektronischen Teil der thermischen Leitfähigkeit gekoppelt. Dementsprechend ist deren Verhältnis bei einer gegebenen Temperatur immer konstant. Der wesentliche Angriffspunkt zur Optimierung der Wärmeleitfähigkeit ist demnach der phononische Anteil. Sein Minimum wird erreicht, wenn die freie Weglänge des Phonons dem Abstand zwischen den Atomen gleichkommt [53]. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Phononen in verschiedenen Frequenzbereichen gestreut werden. Möglichkeiten sind hierbei Massenfluktuationsstreuung (Mischkristalle, in ternären und quaternären Systemen), „Rüttelstreuung“ (in Skutteruditen oder Clathraten), Korngrenzstreuung (durch Korngrößen) und Grenzflächenstreuung (in Dünnschichten oder Multischichtsystemen).

Die Wärmeleitfähigkeit der Phononen (κ_L) ist durch $\kappa_L \approx \frac{1}{3} v_s \cdot C \cdot L_{ph}$ gegeben, wobei v_s die Schallgeschwindigkeit, C die Wärmekapazität und L_{ph} die mittlere freie Weglänge der Phononen ist. Bei Temperaturen über 300 K sind die Schallgeschwindigkeit und die Wärmekapazität in den betreffenden Materialien nahezu temperaturunabhängig. Dadurch ist alleinig die mittlere freie Weglänge der Phononen für die Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit selbiger fassbar. Nach *Slack* [56] ist die Wärmeleitfähigkeit minimal, wenn die mittlere freie Weglänge durch die interatomaren

Abstände innerhalb des Kristalls limitiert ist. Dadurch kann eine Abschätzung der minimalen Wärmeleitfähigkeit zu 0,25 W/(mK) bis 0,5 W/(m K) erfolgen.

Theoretisch ist ein Material vorstellbar, welches keine Phononenwärmeleitfähigkeit aufweist. Unter Zuhilfenahme des Wiedemann-Franz-Gesetzes lässt sich Gleichung (7) dann zu

$$ZT = \frac{S^2}{L} \quad (8)$$

reduzieren. Hieraus ist direkt ableitbar, wie groß der Seebeckkoeffizient sein muss, um einen bestimmten ZT -Wert zu erreichen: Ein ZT -Wert von eins bedingt einen Seebeck-Koeffizienten von mindestens 156 $\mu\text{V/K}$.

Der ZT -Wert eines einzelnen Materials ist allerdings eher bedeutungslos, da eigentlich immer Arrays mit Thermopaaren verwendet werden, die ihrerseits aus einem p - und einem n -leitenden Material bestehen.

Im Allgemeinen verhält sich der Seebeck-Koeffizient gegenläufig zur elektrischen Leitfähigkeit, wenn man Materialien dotiert. Dementsprechend ist ein Mittelweg zu suchen, der in einer maximalen Gütezahl resultieren sollte. Es sind aber auch Fälle bekannt, die entweder die Konstanz eines bei Erhöhung des anderen Parameters zeigten oder auch eine Steigerung beider erkennen ließen. Die Gründe sind allerdings noch nicht vollkommen verstanden. Beispiele hierfür sind dotiertes $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (größere Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit sowie verbesserte Mikrostruktur) oder dünne, natriumdotierte V_2O_5 -Filme (Verminderung der Aktivierungsenergie des „Hüpfens“ kleiner Polaronen) [57].

Aus der Mott-Gleichung (9) lässt sich ableiten, wie die Zustandsdichte am Fermi-Niveau aussehen sollte:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (9).$$

S beschreibt allgemein die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit ober- und unterhalb der Fermi-Fläche, indem σ nach E logarithmisch abgeleitet wird. Durch eine asymmetrische Verteilung der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus sollten danach die größten Seebeck-Koeffizienten resultieren. Diese asymmetrische Verteilung würde man vor allem in komplexen Strukturen vermuten, in denen viele Extrema sowohl im Valenz- wie Leitungsband vorliegen. Dabei sollte für n -Materialien die Zahl der Minima im Leitungsband und für p -Materialien die der Maxima im Valenzband hoch sein um nach Gleichung (10) eine maximale Gütezahl zu erhalten:

$$Z_{\max} \propto \gamma \frac{T^{\frac{3}{2}} \tau_z \sqrt{\frac{m_x m_y}{m_z}}}{\kappa_L} e^{(r+\frac{1}{2})} \quad (10) [58].$$

γ gibt dabei die Entartung der Bänder, m_i die effektive Masse der Ladungsträger in der i -ten Richtung, τ_z die Relaxationszeit in der Transportrichtung (z) und r den Beugungsparameter an. Steigt also die Zahl der jeweiligen Extrema, steigt auch die Entartung der Bänder (γ) und somit die Gütezahl.

Daraus folgt auch, dass nur eine Art von Ladungsträgern (Elektron oder Loch) vorhanden sein sollte, da sich sonst die thermischen Ströme gegenseitig aufheben. Weiterhin ist eine hohe Kristallsymmetrie der Entartung zuträglich und somit auch der Gütezahl.

Im Gegensatz dazu lässt sich das Verhältnis der effektiven Massen nur in elektronisch (also auch kristallographisch) stark anisotropen Verbindungen verbessern, da die effektive Masse in z-Richtung sehr klein, in x- und y-Richtung allerdings sehr groß sein sollte [57].

Beispiele für gute thermoelektrische Materialien sind die bereits angesprochenen Skutterudite, die auf CoSb_3 [59] basieren. Dieser weist bereits Hohlräume auf, die gedanklich mit Atomen befüllt werden könnten. Hierbei entsteht einerseits die Möglichkeit aufgrund der Verwendung von Atomen als Elektronendonoren oder -akzeptoren eine optimale Elektronenkonzentration einzustellen, und andererseits die Phononen entweder durch „Rütteln“ oder das Vorhandensein kleiner und schwerer Atome zu streuen [57].

Weitere Vertreter guter thermoelektrischer Materialien sind Clathrate. Es handelt sich um Gerüstverbindungen, in welche ebenfalls Gastatome, die als Elektronendonoren oder -akzeptoren wirken, eingebaut werden können. Bei diesen Systemen ist die niedrige thermische Leitfähigkeit neben dem „Rütteln“ der Gastatome auch der offenen Gerüststruktur geschuldet [57].

Ein letztes, hier angeführtes Beispiel soll das der Alkalimetall-Bismut-Chalkogenide sein, da sie in ihrer Struktur sehr den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ähneln. Sie gehören zu den Materialien, die meist eine stark anisotrope Struktur aufweisen, und sind gekennzeichnet durch niedrige Wärmeleitfähigkeit, große Seebeck-Koeffizienten und hohe elektrische Leitfähigkeit [57].

Weitere Beispiele können in den Übersichtsartikeln von *Kanatzidis* [57] und *Tritt* [53] nachgeschlagen werden. Der Vergleich der Abbildungen 2.18 und 2.19 verdeutlicht den Fortschritt in der Erforschung thermoelektrischer Materialien innerhalb von drei Jahren.

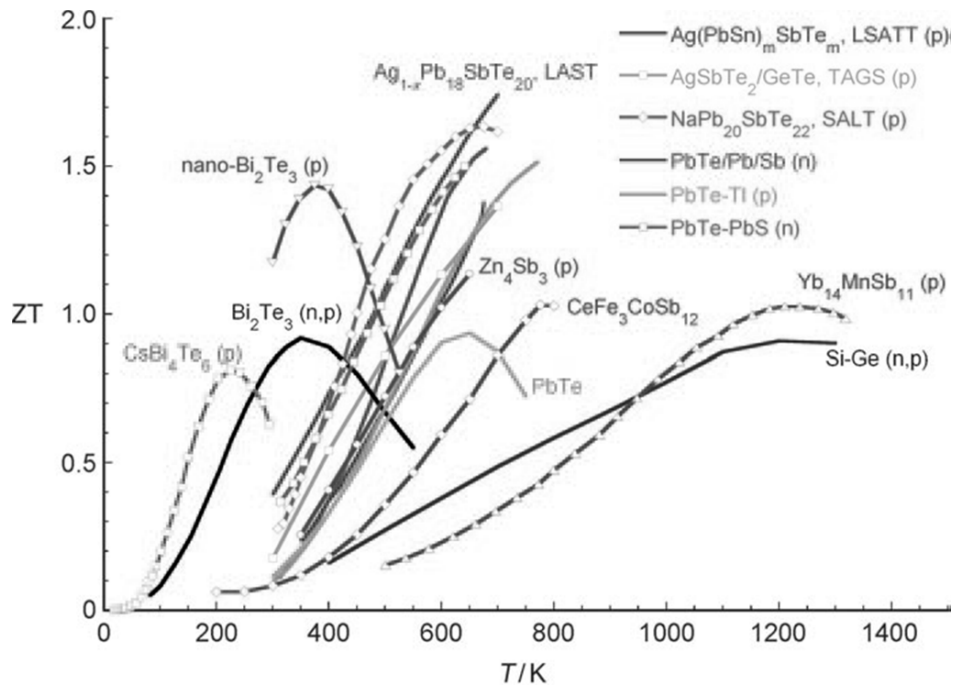


Abb. 2.19: ZT-Verteilung verschiedener Verbindung gegen die Temperatur aufgetragen (2009) [57].

2.9 XANES

XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) ist die Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie. Bei dieser Methode wird der Übergang von kernnahen Elektronen entweder in unbesetzte Zustände oder aus dem Einflussbereich des Atomkerns meist mittels Synchrotronstrahlung angeregt. Liegt ein höherer Oxidationszustand vor, verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien.

Vergleicht man nun im Falle des Kupfers die *K*-Absorptionskante von Kupfer selbst, von ein- und von zweiwertigen Kupferionen in Referenzmaterialien mit den *K*-Absorptionskanten der Kupferionen in eigenen Verbindungen, lässt sich eine Zuordnung zu einem oder mehreren Oxidationszuständen treffen.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Bismutsulfid	Alfa Aesar, 99,9 %
Kupfer (Pulver)	Chemapol, z. Analyse
Schwefel	Laborchemie Apolda, gereinigt und destilliert [60]
Kupfersulfat-Pentahydrat	Grüssing, z. Analyse
Natriumchlorid	VWR, z. Analyse
Bismut	Alfa Aesar, 99,5 % mit H ₂ bei 220 °C behandelt
Selen	Heraeus und Chempur, jeweils 99,999 %
CuBr	Fluka, >98 % + Reinigung siehe 3.3.3
CuI	Riedel de Haën, >99 %

3.2 Verwendete Geräte

Handschuhkasten	Labmaster 130, Fa. M. Braun, $p(\text{O}_2)$, $p(\text{H}_2\text{O}) < 1 \text{ ppm}$
Einkristalldiffraktometer	Bildplattendiffraktometer STOE IPDS-I, MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator), Stoe & Cie GmbH Bildplattendiffraktometer STOE IPDS-II, MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator), Stoe & Cie GmbH
Pulverdiffraktometer	Stoe STADI P Pulverdiffraktometer mit linearem ortsempfindlichen Detektor in Transmissionsstellung (PSD), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung; $0^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Präzessionskamera	Fa. Huber, Vergrößerungsfaktor 60 mm, Bildplatten mit Ausleseinheit Fujifilm BAS-2500
Messung thermoelektrischer Eigenschaften	Quantum Design PPMS mit thermischer Transportoption
Messung der ionischen Leitfähigkeit und Polarisation	Novocontrol High Resolution Dielectric Analyzer; Keithley SourceMeter 2400
Elektrische Leitfähigkeit	Keithley Sourcemeter 2400, Keithley Nanovoltmeter K 182
Thermische Analysen	DTA-DSC-Messgerät Labsys DSC 12, Fa. Setaram
Raman-Spektrometer	LabRam-Spektrometer, Fa. Jobin Yvon Horiba, Helium-Neon-Laser; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ RAMASCOPE RM 2000, Fa. Renishaw, Helium-Neon-Laser; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$
IR-Spektrometer	Excalibur FTS 3000, Fa. Bio-Rad
ICP-OES	Simultanes ICP-OES Echelle Spektrometer mit CCD Detektor und radialem Plasma, Fa. Varian
EDX-Analyse	Digital Scanning Microscope 982 Gemini, Fa. Zeiss, Mikroanalysator Noram Voyager

3.3 *Darstellung von Ausgangsstoffen*

Darstellung von CuCl

Wasserfreies CuCl wurde wie folgt dargestellt [61]:

5,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 2,6 g NaCl werden in 40 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Man gibt 1,4 g Kupferpulver dazu und hält die Lösung am Sieden. Die anfängliche tiefgrüne Färbung verschwindet und der Ansatz wird hellgelb bis farblos, wobei die ungelöste Kupfermenge deutlich abnimmt. Es bildet sich dabei der Dichlorokomplex des einwertigen Kupfers $[\text{CuCl}_2]^-$.

Während der Reaktionszeit wird in einem anderen Becherglas bereits 300 ml entionisiertes Wasser, dem einige Körnchen Natriumsulfit zugesetzt sind, im Eisbad abgekühlt. Die heiße, kupferhaltige Reaktionslösung filtriert man durch einen Faltenfilter in einem schräg gehaltenen Trichter direkt in das eisgekühlte Wasser. Weißes CuCl fällt aus, wird durch eine Fritte abgesaugt und dabei mit Stickstoff gespült, der durch einen großen, umgekehrten Trichter strömt. Anschließend erfolgt ein Trockenwaschen mit Ethanol, welches wegen der Lichtempfindlichkeit des CuCl rasch erfolgen sollte.

Das Kupfer(I)-chlorid wird dann schnell unter dem Stickstofftrichter im Achatmörser homogenisiert und an der Stockapparatur unter N_2 -Spülung in eine ausgeheizte Glasschliffampulle überführt.

Abschließend wird die Substanz in der Glasschliffampulle unter dynamischem Vakuum bei 70 °C über 5 – 7 Stunden getrocknet.

Es ergab sich ein sehr trockenes, wasserfreies Produkt, das keine OH-Bande im IR-Spektrum bei erwarteten 3350 cm^{-1} aufwies.

Darstellung von Bi_2Se_3

Die Darstellung von phasenreinem Bi_2Se_3 gelang durch Schmelzen von Bi und Se in einer evakuierten ($p \approx 0,1 \text{ Pa}$) Ampulle im molaren Verhältnis der Zielverbindung bei 773 K, anschließender Temperung über fünf Tage bei dieser Temperatur und abschließendem Abschrecken in Wasser.

Reinigung von CuBr

Die Reinigung des CuBr erfolgte in einer ähnlichen Weise wie die Darstellung des CuCl. Käuflich erworbenes CuBr wurde in konzentrierter HBr gelöst. Dabei entsteht der Dibromokomplex des Kupfers. Die weiteren Schritte sind analog der obigen Darstellung des Kupfer(I)-Chlorids. Auch diese Substanz war dem IR-Spektrum zufolge trocken.

3.4 *Allgemeine Vorgehensweise bei der Darstellung der Verbindungen*

Die Einwaage der Ausgangsverbindungen in Quarzglasampullen (150 mm Länge, 15 mm Innendurchmesser) erfolgte in einem mit Argon befüllten Handschuhkasten. Die unter dynamischem Vakuum ($p \approx 0,1$ Pa) abgeschmolzenen Ampullen wurden jeweils in der Mitte eines Rohrofens platziert und den jeweiligen Temperaturprogrammen unterworfen.

Die thermischen Analysen wurden jeweils von 30 mg gepulverter Probe angefertigt. Dazu wurden sie in evakuierte Mikroampullen eingeschmolzen ($p \approx 0,1$ Pa) und mit einer Rate von 5 K/min auf 770 K aufgeheizt. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit derselben Rate.

Die Produkte der Synthesen sowie die Rückstände der thermischen Analysen wurden durch Röntgenpulverdiffraktion charakterisiert.

Einkristalle aller Verbindungen wurden mittels Buerger-Präzessionsaufnahmen untersucht, um die Kristallqualität zu prüfen, die Laue-Klasse zu bestimmen, eine erste Evaluation der Gitterparameter durchzuführen und etwaige Reflexbedingungen zu ermitteln.

Alle optisch ermittelten Kristallgestaltsbeschreibungen wurden anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert [62] und im Anschluss für numerische Absorptionskorrekturen genutzt [63]. Die Strukturlösungen gelangen mit Direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen [64]. Zur graphischen Darstellung der Strukturen wurde das Programm DIAMOND [65] verwandt. Alle Joint Probability Density Functions (JPDF) [3] wurden mit JANA2006 [66] berechnet und mit VESTA [67] visualisiert. Die Berechnungen der Potentiale konnten mit JANA2000 [68] durchgeführt werden, wobei ebenfalls eine Fehlerabschätzung mittels Monte-Carlo-Methoden einfluss.

3.5 *Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$*

Synthese

Die Ausgangsmaterialien für die Synthese von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ waren Cu, Bi_2S_3 , S und CuCl. Ein Gramm eines Gemenges im Verhältnis der Zielzusammensetzung wurde mit 100 K/h auf 1120 K erhitzt, mit einer Rate von 10 K/h auf 670 K und anschließend mit 1 K/h auf 570 K abgekühlt. Diese Temperatur wurde zwei Wochen beibehalten, bevor mit Wasser abgeschreckt wurde. Das Produkt besteht aus schwarzen, nadelförmigen Kristallen (Abb. A1), welche sich inert gegenüber Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln verhalten, durch Mineralsäuren allerdings zersetzt werden.

XANES-Experimente

An der Beamline des HASYLAB am DESY in Hamburg wurden XANES-Spektren von Proben der Verbindung $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ aufgenommen. Dazu wurde an der Kupfer-K-Kante im Bereich von 8729 eV bis 9977 eV mit einer Schrittweite von 0,2 eV gemessen.

Thermoelektrische Messung

Ein kaltgepresster Pulverpressling ($2,7 \times 1,65 \times 1,5 \text{ mm}^3$) von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ wurde hinsichtlich seiner elektrischen und thermischen Leitfähigkeit als auch seines Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich zwischen 5 K und 300 K mit einer Schrittweite von etwa 6 K untersucht. Der Pressling wurde mit silberhaltigem Epoxidharz kontaktiert. Die gemessene thermische Leitfähigkeit beinhaltet einen materialunabhängigen Anteil der Wärmestrahlung, welcher über 150 K signifikant wird.

Leitfähigkeitsmessungen

Alle Messungen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Dichte der polykristallinen Probe, welche in N_2 bei 570 K für zwei Tage gesintert wurde, lag ungefähr bei 80 %. Die Gesamtleitfähigkeit dieser Probe wurde vom Hochfrequenzabschnitt der Impedanzspektren ermittelt. Die Kontaktierung erfolgte mittels gesputterter Platinelektroden. Die Gesamtleitfähigkeit der Einkristalle wurde ebenfalls mithilfe der Impedanzspektroskopie

bestimmt, nachdem diese durch kleine Tropfen einer $\text{In}_{11}\text{Ga}_{89}$ -Legierung (bei 298 K flüssig) an den Enden kontaktiert wurden.

Die ionische Leitfähigkeit der Kupferionen wurde durch DC-Polarisationsmessungen unter Verwendung elektronenblockierender Elektroden bestimmt. Um dies zu erreichen, wurde polykristallines $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ als rein kupferionenleitende Membran verwendet [69, 70]. Dessen elektronische (Löcher-) Leitfähigkeit ist unterhalb von 410 K kleiner als $2 \cdot 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [69]. $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ -Presslinge konnten durch feines Mischen, Mahlen und uniaxialem Pressen von entsprechenden Mengen von CuCl und RbCl in einem Handschuhkasten erhalten werden. Um eine bessere Kupferaustauschkinetik zu erreichen, wurde auf einer Seite ein Gemisch aus $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ und Kupferpulver auf den bestehenden $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ -Pressling aufgebracht. Diese Kompositelektroden wurden für drei Tage bei 410 K in Stickstoffumgebung belassen, um die Diffusion der Kupfer- und Rubidiumionen im $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ zu beschleunigen und somit einen guten Elektrolyten zu generieren.

Die durch Impedanzspektroskopie bestimmte Leitfähigkeit und die zugehörige Aktivierungsenergie lagen sehr nah an den Literaturwerten [69, 70]. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden die polykristallinen Proben mittels Federn zwischen den Kompositelektroden gehalten, wobei die Kupfermetallseite in Richtung der Kupferfolien zeigte, welche als äußere Stromkollektoren fungierten.

Die nadelförmigen Einkristalle, welche typischerweise 1,5 mm bis 2 mm lang sind (diese Richtung entspricht der [001]-Orientierung) und einen Durchmesser von etwa 30 μm bis 40 μm aufweisen, wurden in einem selbstgebauten Mikrokontaktaufbau (z.B. in [71]) unter einem Mikroskop kontaktiert. Die Kristalle wurden auf eine Saphirplatte platziert und auf den Enden die $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}/\text{Cu}$ -Kompositelektroden arrangiert (Kupfermetallseite oben). Die obere Kupferschicht der Elektrodenpresslinge wurde mit Pt/Ir-Spitzen kontaktiert. Um einen guten Kontakt zwischen $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ und dem Kristall zu erhalten, stellte es sich als unabdingbar heraus, den gesamten Aufbau vorsichtig zu erhitzen, bis das $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ gerade geschmolzen war (nominale Temperatur 440 K), um dann wieder schnell unter den Schmelzpunkt abzukühlen. Somit verblieb ein freier Kristallteil von etwa 1 mm zwischen den Elektroden. Für einen Kristall konnte die Kontaktierungsprozedur ein zweites Mal durchgeführt werden; ein zweiter Kristall wurde nur einmal kontaktiert. Zweipunktgleichstrommessungen wurden mit einem Keithley 2400 SourceMeter galvanostatisch durchgeführt. Die verwendete Stromstärke wurde so gewählt, dass die Spannung in der Probe 15 mV meist nicht überschritt.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten wurden mittels eines Einkristalldiffraktometers mit Bildplattentechnik bei 293 K (IPDS-I, Stoe) und bei 150 K (IPDS-II, Stoe) aufgenommen. Die experimentellen Details sind in Tabelle A1 zusammengefasst.

Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung Direkter Methoden in der Raumgruppe $P6/m$ gelöst und gegen F^2 verfeinert [64]. Während der ersten Verfeinerungsschritte wurden zwei Bismut- und vier Anionenpositionen gefunden. Da die Schwefel- und Chloratome mittels Röntgenstrahlung nahezu nicht voneinander unterscheidbar sind, wurde die Zuordnung der Positionen auf Basis von Bindungslänge-Bindungsstärke-Korrelationen durchgeführt (Tab. A2) [72]. Somit ergaben sich jeweils drei Schwefel- und Chlorpositionen, sowie die gemischtbesetzte Position S4/Cl4. Für all diese Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Zusätzlich zeigten sich in den Differenz-Fourier-Karten zahlreiche Maxima, die als teilbesetzte Kupferpositionen identifiziert wurden. Diejenigen Positionen, welche in ihrer Besetzung signifikant bezüglich ihrer Standardabweichungen waren, wurden in die Verfeinerung einbezogen. Die Summe der Besetzungen aller Kupferpositionen wurde unter der Annahme der Einwertigkeit der Kupferionen so an die gemischtbesetzte Lage gekoppelt, dass die Ladungsneutralität erhalten blieb. Für alle Kupferpositionen wurde ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Die strukturellen Daten sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A3 und A4 aufgeführt.

Eine alternative Beschreibung der Elektronendichte bei 293(2) K, welche den Kupferionen zugeordnet wurde, basiert auf einer Beschreibung der Auslenkungsparameter zweier Positionen unter Verwendung von Tensoren dritter Stufe und sieben Positionen mit harmonischen Auslenkungsparametern (Tab. A5, A6). Im Fall der Strukturbestimmung bei 150(2) K wurden die Auslenkungsparameter von vier Positionen anharmonisch mit Tensoren dritter Ordnung und von fünf Positionen harmonisch verfeinert (Tab. A7, A8). Da beide daraus resultierenden JPDF-Beschreibungen keine großen negativen Elektronendichten aufwiesen, kann jeweils von einer adäquaten Beschreibung der Fehlordnung ausgegangen werden [3].

3.6 *Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$*

Synthesen

Erfolgreiche Synthesen von Mischkristallen $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ gelangen aus Schmelzen von Bi_2S_3 , Cu, S, CuCl und CuBr in stöchiometrischen Mengen bezüglich der Zielzusammensetzungen $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_{13-x}\text{Br}_x$ mit $x = 4, 6$ und 7 , die als kupferreichste und halogenidärmste Verbindungen der Strukturfamilie beschrieben wurden [44]. Die Ausgangsgemische wurden auf 1123 K mit einer Rate von 100 K/h erhitzt, anschließend mit -10 K/h auf 673 K und letztlich auf 573 K mit einer Rate von -1 K/h abgekühlt. Diese Temperatur wurde für zwei Wochen beibehalten, bevor in Wasser abgeschreckt wurde.

Die resultierenden Produkte wiesen sehr viele Nester aus schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln auf. Die Verbindungen sind inert gegenüber Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln, zersetzen sich aber in verdünnten anorganischen Säuren.

Thermoelektrische Messung

Ein kaltgepresster Pulverpressling ($5,8 \times 3,3 \times 2,1 \text{ mm}^3$) von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_6\text{Br}_7$ wurde hinsichtlich seiner elektrischen und thermischen Leitfähigkeit als auch seines Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich zwischen 2,5 K und 351 K mit einer Schrittweite von etwa 6 K untersucht. Der Pressling wurde mit silberhaltigem Epoxidharz kontaktiert.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die Sammlung der Reflexintensitäten wurde unter Verwendung monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung am Einkristalldiffraktometer IPDS-I (Stoe) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Intensitätsverteilungen der Reflexe der $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ stimmen mit der Laue-Klasse $6/m$ überein; die Verbindungen kristallisieren isotyp zu $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44]. Die Gitterparameter bei 293(2) K betragen: **(I)** $x = 5$, $a = 2126,1(1)$ pm und $c = 396,51(2)$ pm; **(II)** $x = 7$, $a = 2137,9(1)$ pm und $c = 396,13(2)$ pm; **(III)** $x = 9$, $a = 2142,7(3)$ pm und $c = 396,85(5)$ pm. Hierbei scheint die Gitterkonstante a der Vegardschen Regel zu gehorchen, während c nahezu konstant bleibt.

Während der Verfeinerungen blieben die beiden Bismut- und die drei Schwefelpositionen nahezu unverändert. Die drei Chlor- und die gemischtbesetzte S4/Cl4-

Position wiesen kleinere Schwingungsellipsoide auf, was auf eine Mischbesetzung mit Brom zurückzuführen ist. Die Summe der Besetzungen wurde an die Elektroneutralitätsforderung gekoppelt. Für die jeweiligen gemischtbesetzten Positionen wurden identische anisotrope Auslenkungsparameter verwandt. Die Besetzungen der Splitpositionen der Kupfer(I)-Ionen wurden zunächst nicht an die Elektroneutralitätsforderung gekoppelt, sie konvergierten aber und wurden daraufhin unter der Annahme der Einwertigkeit der Kupferionen fixiert. Auch hier wurde nur ein isotroper Auslenkungsparameter für alle Kupferpositionen verwendet.

Die Kristallstrukturverfeinerungen konvergierten ohne signifikante Restelektronendichteextrema bei 293(2) K bei den Gütewerten **(I)**: $R_1 = 0,033$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,037$ für alle Daten; **(II)**: $R_1 = 0,041$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,048$ für alle Daten; **(III)**: $R_1 = 0,033$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,039$ für alle Daten (Tab. A9). Die Atomparameter und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A10 und A11 aufgelistet.

Auch hier wurde die den Kupfer(I)-Ionen zugeschriebene Elektronendichte mittels harmonischer Verfeinerung von sieben und anharmonischer Verfeinerung von zwei Positionen angepasst werden (Tab. A12, A13). Die JPDF-Analyse, welche keine großen negativen Elektronendichten aufweist und somit als adäquate Beschreibung der Fehlordnung angesehen werden kann [3], zeigt durchgängige Pfade durch den Kristall.

3.7 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46}\text{Br}_{3,54}$

Synthesen

Die Darstellung der Selenidhalogenide $\text{Cu}_{7,35(5)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und $\text{Cu}_{7,75(9)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46(5)}\text{Br}_{3,54(5)}$ erfolgte aus stöchiometrischen Gemengen der Edukte Cu, CuCl, CuBr, Se sowie Bi_2Se_3 hinsichtlich der Zielzusammensetzungen $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{7-x}\text{Br}_x$ ($x = 0; 3$). Den Aufheizungen mit 100 K/h auf 1020 K folgten langsame Abkühlungen zunächst auf 670 K mit –10 K/h und dann auf 570 K mit –1 K/h. Nach zwei Wochen bei dieser Temperatur wurden die Ampullen dem Ofen entnommen und mit Wasser abgeschreckt. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln sind luftstabil, inert gegenüber Ethanol, aber durch nichtoxidierende Mineralsäuren zersetzbar.

Spektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektren von Einkristallen der Verbindung $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ wurden mit einem Raman-Spektrometer (LabRam-Spektrometer; Fa. Jobin Yvon Horiba; He-Ne-Laser) mit Anregungswellenlängen von 632,8 nm, 514,5 nm und 488,0 nm aufgenommen. Der untersuchte Spektralbereich reichte von 70 cm^{-1} bis 1785 cm^{-1} ; die Auflösung betrug rund $1,6\text{ cm}^{-1}$. Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (XANES) an der Cu-K-Kante wurde für Pulverproben der Verbindung $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ unter denselben Voraussetzungen wie für $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{13}$ durchgeführt (siehe 3.5).

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung an einem Einkristalldiffraktometer (IPDS-I oder -II) sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Stickstoffkühlung ($\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$) (Tab. A14).

Für beide Verbindungen entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse $6/m$. Die hexagonale Elementarzelle hat für $\text{Cu}_{7,35(5)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293(2) K die Abmessungen $a = 1505,8(1)\text{ pm}$ und $c = 401,41(3)\text{ pm}$ und für $\text{Cu}_{7,75(9)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46(5)}\text{Br}_{3,54(5)}$ $a = 1515,5(1)\text{ pm}$ und $c = 401,08(3)\text{ pm}$. Die Strukturbestimmungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6/m$ (Nr. 175) führten zunächst auf ein Bi-, ein Cu-, zwei

Se- und zwei X-Atome ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich wurden mehrere teilbesetzte Atomlagen gefunden. Für die Atome Bi1 und Se2 wurden die Besetzungsverhältnisse der Splitlagen aneinander gekoppelt und atomsortenweise dieselben Auslenkungsparameter verwendet. Für die partiell besetzten Cu2-Lagen wurde ein identischer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Die Besetzungssumme der Cu2-Atome (Annahme Oxidationsstufe +I) wurde an die Besetzung der Lagen Se2a (Diselenid-Ion) und Se2b (Selenid-Ion) gekoppelt, um die Elektroneutralität zu wahren. Für die gemischtbesetzten Halogenpositionen wurden gemeinsame Auslenkungsparameter verfeinert. Die Strukturverfeinerung des $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ konvergierte ohne signifikante Restelektronendichteextrema bei Gütewerten von $R_1 = 0,023$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,029$ für alle Daten der Messung bei 293(2) K. Die Verfeinerung des $\text{Cu}_{7,75}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46}\text{Br}_{3,54}$ wies ebenfalls keine hohen Restelektronendichtenextrema auf, wobei die Gütewerte bei $R_1 = 0,031$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,067$ für alle Daten der Messung bei 293(2) K lagen. Die Atomparameter sind in Tabelle A15 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A16.

3.8 *Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$*

Synthese

Die Ausgangsmaterialien für die Synthese des Sulfidhalogenids $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$) waren Cu, Bi_2S_3 , S, CuCl und CuBr. Die evakuierte ($p \approx 0,1$ Pa) und abgeschmolzene Ampulle wurde mit einer Rate von 100 K/h auf 1123 K erhitzt und danach erst mit 10 K/h auf 670 K und dann mit einer Rate von 1 K/h auf 570 K abgekühlt. Die anschließende Temperung bei dieser Temperatur wurde durch Abschrecken mit Wasser nach zwei Wochen beendet. Das Produkt bestand aus schwarzen Nadeln, welche glänzende Oberflächen aufwiesen. Die Verbindung ist inert gegenüber Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln, zersetzt sich aber in anorganischen Säuren.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Die Sammlung der Reflexintensitäten wurde mittels eines Einkristalldiffraktometers mit Bildplattentechnik (IPDS-II, Stoe) unter Verwendung monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung bei 293(2) K durchgeführt (Tab. A17).

Die Strukturlösung von $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ führte anfangs zu einem Kupfer-, drei Bismut-, fünf Schwefel- und drei gemischbesetzten Halogenpositionen, welche anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert wurden. Da die Chlor- und Bromatome keine signifikanten Unterschiede bezüglich ihrer Koordinaten aufwiesen, wurden für sie identische Atomparameter verwendet. Die Zuordnung zu ein- und zweiwertigen Anionen wurde durch Bindungslänge-Bindungsstärke-Analysen überprüft [72]. Durch Differenz-Fourier-Synthesen konnten drei weitere Kupferatome identifiziert werden, welche jeweils über mehrere Positionen verteilt sind. Für jedes der Kupferatome wurde die Besetzungssumme der zugehörigen Splitpositionen zu 100 % festgelegt. Die verfeinerten Auslenkungsparameter des Bi3-Atoms sind leicht erhöht und, es wurden negative Elektronendichten ($-2,7 \text{ e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) in dessen Nähe gefunden. Daraufhin konnte eine 5%ige Kupfersubstitution auf dieser Position modelliert werden. Der notwendige Ladungsausgleich erfolgt vermutlich über eine gemischte Schwefel-/Chlorbesetzung. In der finalen Beschreibung wurde dieses Detail allerdings zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Atomparameter und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A18 und A19 aufgelistet.

Ein alternativer Ansatz der Beschreibung der Fehlordnung des Cu4-Atoms ist wiederum die mittels zweier anharmonisch verfeinerter Atome unter Verwendung von Tensoren dritter Stufe (Tab. A20) [3, 68]. Die anharmonische Verfeinerung und folgende JPDF-Analyse wiesen keine großen negativen Restelektronendichten auf und können somit als adäquate Beschreibung angesehen werden [3].

3.9 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$

Synthesen

Die Ausgangsmaterialien der Chalkogenidbromide $\text{Cu}_{1,49(6)}\text{Bi}_{2,646(1)}\text{S}_{3,42(2)}\text{Br}_{2,58(2)}$ (**I**) und $\text{Cu}_{1,575}\text{Bi}_{2,370(1)}\text{Se}_{2,68(2)}\text{Br}_{3,32(2)}$ (**II**) waren BiBr_3 , CuBr , Bi_2S_3 oder Bi_2Se_3 und Se im stöchiometrischen Verhältnis bezüglich der Zielverbindungen. Die evakuierten ($p \approx 0,1$ Pa) und abgeschmolzenen Ampullen wurden mit einer Rate von 100 K/h auf 770 K erhitzt und anschließend mit 1 K/h auf 620 K abgekühlt. Die Temperung über eine Woche bei dieser Temperatur wurde mit dem Abschrecken in Wasser beendet. Beide Produkte bestanden aus schwarzen, nadelförmigen Plättchen, welche glänzende Oberflächen besaßen. Diese Plättchen verhalten sich inert gegenüber Wasser und alkoholischen Lösungsmitteln, zersetzen sich hingegen in anorganischen Säuren.

Thermoelektrische Messungen

Pulverpresslinge beider Verbindungen mit den Abmessungen $l \approx 3,5$ mm, $b \approx 1,5$ mm und $h \approx 1,0$ mm wurden bezüglich ihrer elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie ihrer Seebeck-Koeffizienten im Temperaturbereich von 2,9 K bis 305 K mit einer Schrittweite von etwa 6 K untersucht.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die Sammlung der Reflexintensitäten gelang mit einem Einkristalldiffraktometer (IPDS-I oder -II, Stoe) unter Benutzung von monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung (Tab. A21).

Während der ersten Schritte der Verfeinerung wurden zwei Bismut- und drei Anionenpositionen gefunden. Dabei zeigte sich auf einer Bi-Position eine Mischbesetzung mit Cu. Die nach Differenz-Fourier-Synthesen gefunden Elektronendichtemaxima konnte einem fehlgeordneten Kupfer(I)-Ion CuI zugeordnet werden. Die Anionen in (**I**) konnten als ein Sulfid-, ein Bromidion sowie eine gemischtbesetzte Position identifiziert werden. Durch den sehr ähnlichen Streufaktor basiert die Zuordnung der Se- und Br-Atome zu den Anionenpositionen in (**II**) auf Bindungslänge-Bindungsstärke-Analysen [72]. Für alle CuI_x -Atome auf partiell besetzten Lagen wurde ein identischer isotroper Auslenkungsparameter

verfeinert. Für alle anderen Positionen wurden anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Im Falle der gemischtbesetzten $M = \text{Bi/Cu}$ oder $Z = Q/\text{Br}$ ($Q = \text{S}$ oder Se) wurden dabei außerdem identische Atomparameter verwendet. Die Summe der Besetzungen der Kupferposition als auch die Besetzungsverhältnisse der gemischtbesetzten Lagen wurden aneinander gekoppelt, um Ladungsneutralität zu garantieren. Die Maxima der Restelektronendichte liegen nah bei den Schweratompositionen und scheinen Artefakte der gewählten Beschreibung der strukturellen Fehlordnung zu sein. Die Atomparameter und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A22 und A23 aufgelistet

Die Cu1-Fehlordnung kann wiederum alternativ mittels einer anharmonisch verfeinerten Position beschrieben werden [68]: **(I)** Cu1 auf $\frac{1}{2}$, 0,18(2), 0 und einem Tensor vierter Stufe; **(II)** Cu1 auf $\frac{1}{2}$, 0,10(2), 0 und einem Tensor dritter Stufe. Beide Verfeinerungen und JPDF-Analysen wiesen keine großen negativen Restelektronendichten auf, was wiederum für eine adäquate Anpassung an die Fehlordnung spricht [3].

3.10 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$

Synthesen

Die Synthese von $\text{Cu}_{7,3(2)}\text{Bi}_{8,79(1)}\text{Se}_{13,6(1)}\text{Cl}_{6,4(1)}$ gelang aus einer Zusammensetzung der Zielverbindungen entsprechenden Gemenge der Edukte Cu, Se, Bi_2Se_3 sowie CuCl.

Die Synthese von $\text{Cu}_{8,7(7)}\text{Bi}_{7,02(2)}\text{Se}_{9,76(7)}\text{Br}_{10,24(7)}$ war aus einem Gemenge der Edukte BiBr_3 , Bi_2Se_3 sowie CuBr möglich, deren molare Verhältnisse denen der Zielverbindung entsprach.

Die Ausgangssubstanzen wurden mit einer Rate von 100 K/h auf 1123 K erhitzt, nachfolgend mit –10 K/h auf 673 K und abschließend mit –1 K/h auf 573 K abgekühlt. Die Temperatur wurde für weitere zwei Wochen beibehalten, bevor die Proben dem Ofen entnommen und mit Wasser abgeschreckt wurden. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln (Ausbeute jeweils > 50 %) zersetzen sich nicht an Luft, aber bei Anwesenheit nichtoxidierender Mineralsäuren.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung auf einem Einkristalldiffraktometer mit Bildplattendetektor (IPDS-I, Stoe für $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ und IPDS-II, Stoe für $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$) bei Raumtemperatur (Tab. A24). Für beide Verbindungen entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse *mmm*.

Die orthorhombische Elementarzelle von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ hat bei 293(2) K die Abmessungen $a = 1332,28(3)$ pm, $b = 1683,7(1)$ pm und $c = 406,2(1)$ pm. Die Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58) führte zunächst auf drei Bi-, ein Cu-, zwei Se- und drei gemischtbesetzte Anionenpositionen in der asymmetrischen Einheit. Zusätzlich wurden mehrere teilbesetzte Atomlagen gefunden, die einem Kupferatom zugeordnet wurden, sowie leichte Unterbesetzung auf zwei der Bismutpositionen, als auch Elektronendichtemaxima um diese Positionen. Diese wurden ebenfalls Kupferatomen zugeordnet. Es erfolgte eine Kopplung der Besetzung der jeweils zusammengehörigen Bismut- und Kupferpositionen, sowie der gemischtbesetzten Anionenpositionen, deren Mischbesetzung auch bei einer Bindungslänge-Bindungsstärke-

Analyse bestätigt wurde (Tab. A25). Um Elektroneutralität zu wahren, wurden alle freigegebenen Besetzungsfaktoren aneinander gekoppelt. Für die partiell besetzten Cu4-Lagen wurde ein identischer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert. Alle anderen thermischen Schwingungsellipsoide wurden harmonisch verfeinert.

Die Strukturverfeinerung konvergierte ohne signifikante Restelektronendichtemaxima bei Gütewerten von $R_1 = 0,046$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,080$ für alle Daten der Messung bei 293 K. Die Atomparameter sind in Tabelle A26 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A27.

Die orthorhombische Elementarzelle von $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ hat bei 293(2) K die Abmessungen $a = 1340,2(3)$ pm, $b = 1717,23(4)$ pm und $c = 407,1(2)$ pm. Im Gegensatz zu $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ wurden nur zwei Positionen des Cu4-Atoms gefunden. Außerdem konnte aufgrund von Bindungslänge-Bindungsstärke-Vergleichen eine gemischtbesetzte Position als ausschließlich durch Brom besetzt bestimmt werden (Tab. A25). Da die Unterscheidung der Se/Br-Positionen röntgenographisch nahezu unmöglich ist, wurden beide Besetzungen der verbleibenden gemischtbesetzten Positionen mit dem gleichen Verhältnisparameter verfeinert. Die Vollbesetzung der Cu1-Position ist hier nicht mehr vorhanden. Somit wurde deren Besetzungsparameter in die Wahrung der Elektroneutralität implementiert. Die Atomparameter sind in Tabelle A26 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A27.

In Tabelle A28 sind die Ergebnisse, die stellvertretend für alle Cu4-Lagen durch anharmonische Verfeinerung einer Position unter Verwendung von Tensoren dritter Stufe erhalten wurden, dargestellt. Sie weisen ebenfalls keine großen negativen Elektronendichten auf und können wiederum als adäquate Beschreibung der Fehlordnung angesehen werden [3].

3.11 *Darstellung und Charakterisierung von Cu₃BiS₂Br₂*

Synthese

Die Ausgangsmaterialien für die Synthese des Sulfidbromids Cu₃BiS₂Br₂ waren Cu, Bi₂S₃, S und CuBr in einem der Zielverbindung entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis. Die evakuierte ($p \approx 0,1$ Pa) und abgeschmolzene Ampulle wurde mit einer Rate von 100 K/h auf 1123 K erhitzt und anschließend erst mit -10 K/h auf 673 K und dann mit einer Rate von -1 K/h auf 573 K abgekühlt. Nachdem diese Temperatur für zwei Wochen beibehalten wurde, konnte mit Wasser abgeschreckt werden. Das Produkt bestand aus schwarzen, im Auflicht glänzenden Nadeln. Die Verbindung ist wasser- und alkoholunempfindlich, zersetzt sich aber in anorganischen Säuren.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Die Sammlung der Reflexintensitäten wurde mit einem Einkristalldiffraktometer (IPDS-II, Stoe) unter Benutzung von Mo- K_α -Strahlung bei 293(2) K durchgeführt (Tab. A29).

Die Strukturlösung zeigte in den ersten Schritten ein Bismut-, zwei Schwefel- und zwei Bromatome in der asymmetrischen Einheit. Bei den folgenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten zusätzlich auftretende Elektronendichten drei Kupferatomen zugeordnet werden, welche ihrerseits jeweils über mehrere nah benachbarte Positionen fehlgeordnet vorliegen. Da die Summe der Besetzungen der einzelnen Splitposition nahe eins lag, wurden entsprechende Restriktionen eingeführt. Für die Splitpositionen eines Kupferatoms wurden gleiche isotrope Auslenkungsparameter verfeinert. Die Atomparameter und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen A30 und A31 aufgelistet.

Die den Cu₃-Positionen zugeschriebene Elektronendichte konnte mittels einer Position unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter und Tensoren dritter Stufe beschrieben werden. Die Lage- und Auslenkungsparameter dieser Position sind in Tabelle A32 aufgeführt.

3.12 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$

Synthesen

Die Synthesen der Selenidiodide $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ ($x = 0; 0,125$) gelangen aus der Zusammensetzung der Zielverbindung entsprechenden Gemengen der Edukte Cu, Se, Bi_2Se_3 sowie CuI. Die Ausgangssubstanzen wurden mit einer Rate von 100 K/h auf 1073 K erhitzt, nachfolgend mit -10 K/h kontinuierlich auf 673 K und anschließend mit -1 K/h auf 573 K abgekühlt. Diese Temperatur wurde für weitere zwei Wochen beibehalten, bevor die Proben dem Ofen entnommen und abgeschreckt wurde. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln sind unzersetzbar über Wochen lagerbar, zersetzen sich aber bei Einwirkung von verdünnten Säuren.

Spektroskopische Untersuchungen

Schwingungsspektren eines Einkristalls der Verbindung wurde mit einem Raman-Spektrometer (LabRam-Spektrometer) im Bereich von 70 cm^{-1} bis 1785 cm^{-1} aufgenommen; die Auflösung betrug rund $1,6\text{ cm}^{-1}$.

Weitere Schwingungsspektren von Kristallen eines anderen Ansatzes wurden mit einem Raman-Spektrometer (RAMASCOPE RM 2000) im Bereich von 130 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von etwa 1 cm^{-1} aufgenommen.

Leitfähigkeitsmessung

Ein Einkristall der Verbindung wurde mittels Leitsilber in einer Vierleiteranordnung an den Nadelenden kontaktiert (Messrichtung [010]). Diese Messanordnung wurde in einen zweistufigen Refrigerator-Kryostaten eingebracht. Die Konstantstromquelle war ein Keithley Sourcemeter 2400; die Spannung wurde mittels eines Keithley Nanovoltmeters K 182 gemessen. Die Widerstandsbestimmung erfolgte von 300 K auf 30 K in Schritten von etwa 1,6 K.

Röntgenographische Strukturbestimmungen

Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung auf einem Einkristalldiffraktometer mit Bildplattendetektor (IPDS-I, Stoe) bei Raumtemperatur (Tabelle A33). Für alle Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt. Für $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse mmm . Die Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) führte zunächst auf ein Bi-, ein I- und acht weitere Atome in der asymmetrischen Einheit. Die Zuordnung ist aufgrund der geringen röntgenographischen Unterschiede zwischen Cu und Se schwierig. Alle Positionen, die geringe Abstände zum Bi1 aufweisen, konnten als Se1, Se2 und Se3 ermittelt werden. Aufgrund der Nähe zum Iodatom I1 war die Zuordnung der Cu1- und Cu2-Positionen ebenfalls möglich. Die näher am Bi1 gelegenen Positionen Se1 und Se2 wurden als Se^{2-} -Ionen angesehen. Somit konnten die Positionen Cu3 und Cu4 zwei der verbleibenden drei Positionen zugeordnet werden. Da Se3 eine sehr viel größere Entfernung zum Bi1 aufweist, wurde dieses als einer Se_2^{2-} -Hantel zugehörig angesehen, die auch Raman-spektroskopisch identifiziert wurde. Das zweite Selenatom dieser Hantel ist Se4. Auf der Kupferposition Cu2 wurde bei der Strukturbestimmung des ersten Kristalls eine Unterbesetzung gefunden, die beim zweiten untersuchten Kristall nicht auftrat.

Die Strukturverfeinerung konvergierte ohne signifikante Restelektronendichteextrema bei Gütewerten von $R_1 = 0,043$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,076$ für alle Daten der ersten Messung bei 293(2) K. Die Atomparameter sind in Tabelle A34 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A35.

3.13 *Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$*

Synthese

Die Synthese des Sulfidbromids $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ gelang aus einer Zusammensetzung der Zielverbindung entsprechenden Gemenge der Edukte Cu, Bi_2S_3 sowie CuBr. Die Ausgangssubstanzen wurden innerhalb von 24 h auf 1123 K aufgeheizt, nachfolgend in derselben Zeitspanne auf 773 K und anschließend innerhalb von 200 h auf 573 K abgekühlt. Die Temperatur wurde für weitere zwei Wochen beibehalten, bevor die Probe dem Ofen entnommen und abgeschreckt wurde. Die schwarzen, im Auflicht glänzenden Kristallnadeln sind unzersetzt über Wochen lagerbar, zersetzten sich aber bei Einwirkung von verdünnten Säuren.

ICP-OES-Analyse

Die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ wurde anhand 50 mg vorher selektierter Kristalle mittels des simultanen ICP–OES Echelle Spektrometers mit CCD Detektor und radialem Plasma im Wellenlängenbereich von 167 nm bis 785 nm bestimmt.

Spektroskopische Untersuchung

Schwingungsspektren von Kristallen wurden mit einem Raman-Spektrometer (RAMASCOPE RM 2000, Fa. Renishaw, He-Ne-Laser) im Bereich von 80 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} untersucht.

Röntgenographische Strukturbestimmung

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung auf einem Einkristalldiffraktometer mit Bildplattendetektor (IPDS-I, Stoe) bei Raumtemperatur (Tab. A36). Die Darstellung des reziproken Raumes zeigte neben Bragg-Reflexen auch diffuse Streifen auf die in der Auswertung genauer eingegangen wird. Für die kleine reale Zelle ohne Diffusitäten entspricht die Intensitätsverteilung der Reflexe der Laue-Klasse *mmm*. Die Strukturbestimmung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pmcb* (Nr. 55) führte zunächst auf ein Bi-, drei S-, zwei Br- und ein weiteres Atom ohne eindeutige Zuordnung in

der asymmetrischen Einheit. Letzteres wurde aufgrund der Nähe zu einem gleichen über die Spiegelebene generierten Atom und der hohen Elektronendichte einerseits als Bismutatatom identifiziert und andererseits halbbesetzt. Die daraus resultierenden Bi_2^{4+} -Hanteln konnten einerseits durch Bindungslänge-Bindungsstärke-Korrelationen [72] und andererseits Raman-spektroskopisch untermauert werden. Für alle Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter bestimmt.

Die Strukturverfeinerung konvergierte ohne signifikante Restelextronendichtemaxima bei Gütewerten von $R_1 = 0,038$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ und $wR_2 = 0,060$ für alle Daten der Messung. Die Atomparameter sind in Tabelle A37 aufgeführt; ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A38.

Zur Eruierung der diffusen Streifen wurden Simulationen unterschiedlicher Schichtabfolgen mit dem Programm DIFFAX [73] durchgeführt, welche im Ergebnisteil näher erläutert sind. Die Visualisierung erfolgte mit ImageJ [74].

4 Ergebnisse

4.1 Allgemeines

Mit dem im einleitenden Teil geschaffenen Hintergrundwissen soll nun die Einordnung der in der Arbeit vorgestellten Verbindungen bezüglich ihrer Struktur und daraus teils abgeleiteten, teils bestimmten physikalischen Eigenschaften erfolgen.

Es wird keine exakte Abarbeitung der einzelnen Systeme angestrebt, sondern vielmehr eine Strukturierung basierend auf intersubstantiellen Übereinstimmungen und Unterschieden.

4.2 Verifizierung der Einwertigkeit des Kupfers mittels XANES

In den Strukturbestimmungen und den sich anschließenden Strukturdiskussionen wird von einwertigen Kupferionen ausgegangen. Die Koordinationsumgebungen lassen dies ebenfalls vermuten. Dieser Sachverhalt soll exemplarisch für alle Verbindungen durch zwei XANES-Messungen verifiziert werden (Abb. 4.1).

Die Übereinstimmung der Absorptionskante des einwertigen Kupferchlorids mit denen der Verbindungen $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ und $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und die gleichzeitige Abweichung letzterer von der Absorptionskante des zweiwertigen Kupfersulfids bestätigt die oben getroffene Annahme der Einwertigkeit der Kupferionen.

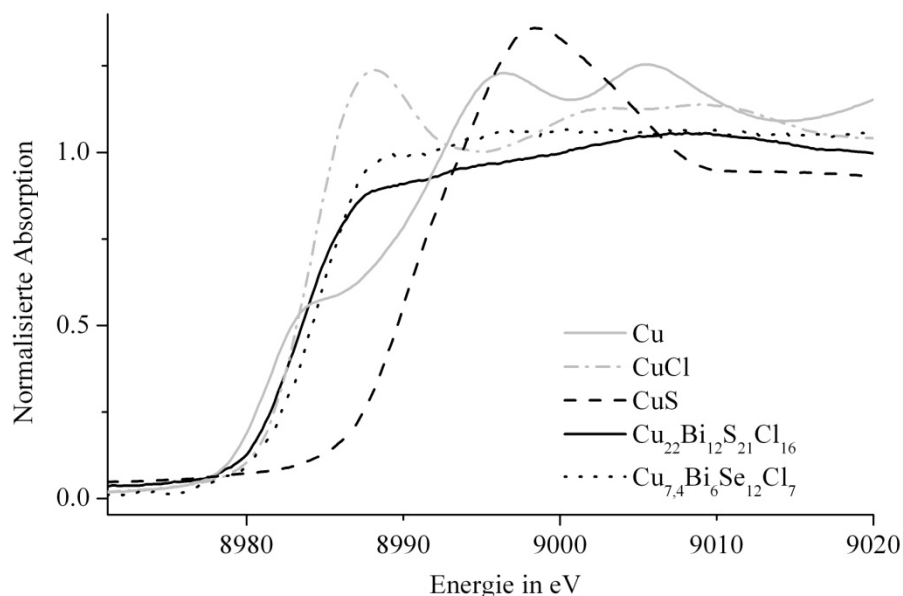


Abb. 4.1: Kupfer-K-Absorptionskanten zweier systemimmanenter Verbindungen sowie von Referenzverbindungen.

4.3 Der Gemischtleiter $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ mit hoher ionischer Leitfähigkeit

Die erste Verbindung, welche erläutert werden soll, $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$, wurde bereits in [1] beschrieben. Das größte Problem stellte dort die Zuordnung der Sulfid- und Chloridpositionen dar, da diese mit Röntgenbeugungsmethoden nahezu ununterscheidbar sind. Ein Blick auf die nach *Breese* und *O'Keeffe* berechneten Bindungsordnungssummen [72] erklärt die damals falsch zugeordnete Schwefelposition S1 (jetzt S4/Cl4) (Tab. 4.1). Schon hier zeigt sich eine mögliche Teilbesetzung dieser Position durch Sulfid- und Chloridionen. Sie wurde allerdings erst offensichtlich, als Syntheseveruche zu Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ [75] gelangen und auf der erwähnten Position eine Bromteilbesetzung auftrat. Dies ließ wiederum Rückschlüsse auf die Randphase $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ zu. Hier wurde nun ebenfalls Teilbesetzung ermöglicht, deren genaue Proportionen aber nicht erschließbar waren und somit an die Kupferzahl gekoppelt wurden. Die Kupferzahl in der ungekoppelten und gekoppelten Variante, sowie in der anharmonischen Verfeinerung mit weniger Kupferpositionen stimmt innerhalb geringer Fehler überein. Dies deutet auf eine bessere Beschreibung der einstmals formulierten Verbindung „ $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_{13}$ “ durch $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ (Abb. 4.2) hin. Vorstellbar wäre eine Verbindung ersterer Zusammensetzung allerdings, wenn eine mögliche Phasenbreite der Verbindung alleinig auf die Teilbesetzung der Cl4/S4-Position zurückzuführen wäre. So würde $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_{13}$ als kupferreiche Phasengrenze und $\text{Cu}_{19}\text{Bi}_{12}\text{S}_{18}\text{Cl}_{19}$ als kupferarme fungieren.

Tabelle 4.1: Bindungsordnungssummen von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

	in [1]	in [44]	als S berechnet	als Cl berechnet
Cl1	Cl1		1,025	0,998
Cl2	Cl2		1,104	0,936
Cl3	Cl3		0,896	0,791
S1	Cl4/S4		1,779	1,540
S2	S1		2,056	1,864
S3	S2		2,161	1,881
S4	S3		2,034	1,837

Die Tabellen der neuen Verfeinerung und ein Pulverdiffraktogramm der Verbindung sind im Anhang befindlich (A1 – A8).

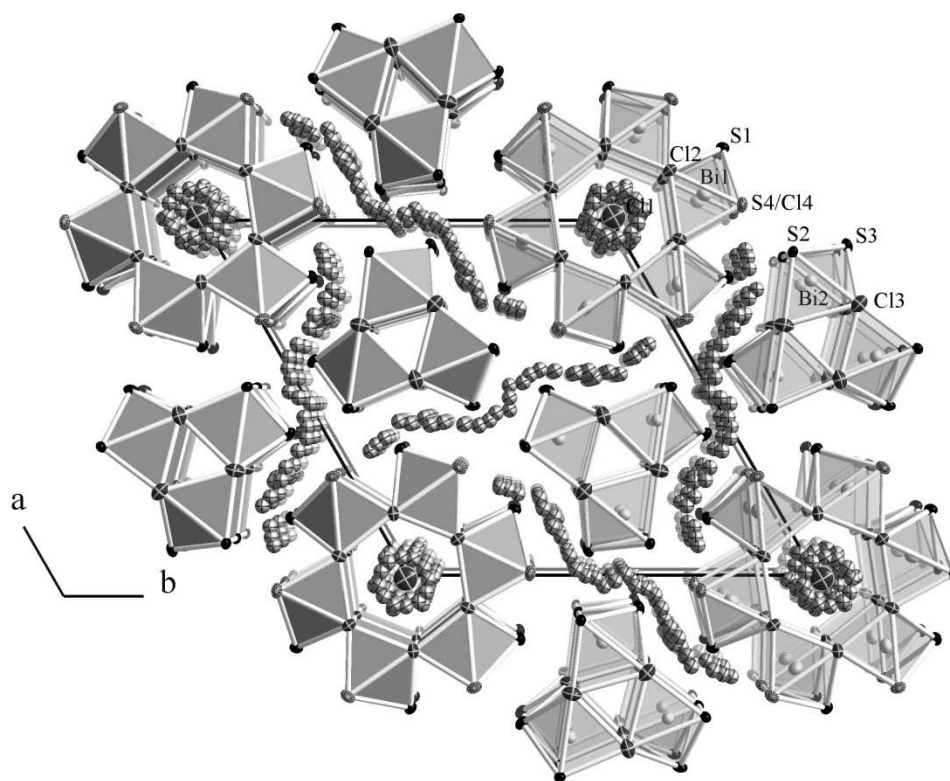


Abb. 4.2: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ entlang [001].

Wie im einleitenden Teil bereits angeklung, wurden an Proben dieser Verbindung zahlreiche physikalische Messungen durchgeführt. Mit Blick auf die Kristallstruktur (Abb. 4.2) drängt sich eine ionische Leitfähigkeitsmessung geradezu auf. Doch nicht die „schlangengleichen“ Ensembles der isotrop verfeinerten Kupferpositionen sollten als Ionenleitungspfade fungieren, sondern die nahezu lückenlosen Anordnungen der Kupferionen in Richtung [001] (Abb. 4.3).

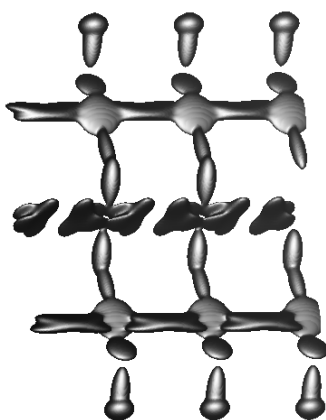


Abb. 4.3: Darstellung der mittels JPDF berechneten Pfade entlang [001]. Isolevel der Ummantelung ist $\eta = 0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$

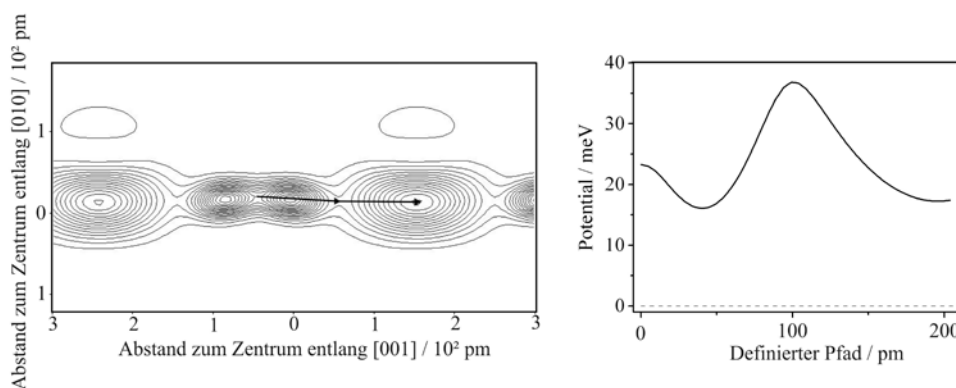


Abb. 4.4: JPDF von Cu^{2''} und Cu^{7''} (harmonisch verfeinert; 150 K) und resultierende Potentiale (schwarz und solid) und Fehler (grau und gestrichelt) entlang des definierten Pfades des Schnitts in $x = 0,4253$. Konturintervalle umfassen $0,08 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Auch Verfeinerungen bei 150 K zeigen durchgängige Pfade für die Kupfer(I)-Ionenbewegung. Die Potentiale, die durch die Kupfer(I)-Ionen überwunden werden müssen, scheinen daher sehr niedrig zu sein, was auch auf die von ihnen präferierten trigonalen oder tetraedrischen Koordinationsumgebungen zurückzuführen ist, die entlang des durchgängigen Pfades sehr nah beisammen liegen. Die Pseudopotentiale und deren Fehler lassen sich aus der JPDF entlang eines vorgegebenen Pfades berechnen. Es zeigen sich Potentialbarrieren von etwa 37 meV (Abb. 4.4). Ag_{1-x}[W₂O₂Cl₆], dessen lokale Silberionenfehlordnung ähnliche Verhältnisse aufweist, zeigt Pseudo-Potentiale von 13 meV [76].

Bei Leitfähigkeitsmessungen an Presslingen und Einkristallen entlang der Nadelachse sollten sich bei letzteren höhere Werte für die ionische Leitfähigkeit ergeben. Hierbei ist zu bedenken, dass die Kupferionen zwar über sehr viele Positionen „verschmiert“ sind, die Nachbarplätze allerdings fast immer schon von Kupferionen besetzt sind. Um einen makroskopischen Ionentransport zu erhalten, ist zu überlegen, ob ein „Parken“ in den obig erwähnten „Warteschlangen“ möglich ist. Da sich dies als richtig erwiesen hat [44], kann von einer beträchtlichen Leitfähigkeitssteigerung bei den Einkristall- im Gegensatz zu den Presslingsmessungen ausgegangen werden.

Das Impedanzspektrum eines Cu₂₂Bi₁₂S₂₁Cl₁₆-Einkristalls (Abb. 4.5) wird durch einen deformierten Halbkreis dominiert, der zu sehr geringen Frequenzen ausgeweitet ist ($6 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$). Ursache hierfür ist die Stöchiometriepolarisation der Probe, wenn nahe des Gleichstroms gemessen wird.

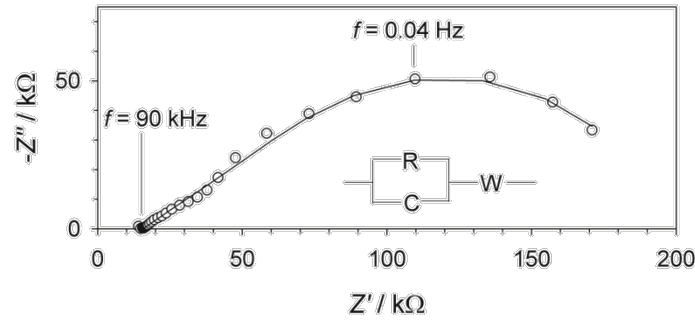


Abb. 4.5: Impedanzspektrum eines Einkristalls des Aufbaus $\text{Cu}/\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}/\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}/\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}/\text{Cu}$ bei 430 K. Die Linie repräsentiert den Fit des äquivalenten Schaltkreises des Insets; W steht dabei für ein Warburg-Element.

Die Impedanz- als auch die anschließende Gleichstrompolarisationsmessung (Abb. 4.6) wurde in der Anordnung $\text{Cu}/\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}/\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}/\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}/\text{Cu}$ durchgeführt. Dies sollte den elektronischen Beitrag auf ein Minimum reduzieren, da $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ unterhalb von 400 K eine elektronische (Löcher-) Leitung kleiner $2 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ aufweist [69].

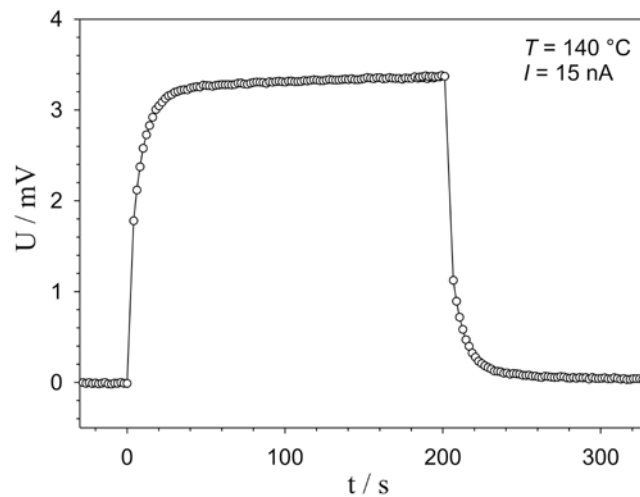


Abb. 4.6: Gleichstrompolarisationsmessung eines $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Einkristalls. Für 200 s floss ein Strom von 15 nA.

Die Werte der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} entlang der kristallographischen Richtung [001] sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Übereinstimmung dreier individueller Messungen ist sehr gut. Es ergeben sich Werte von etwa $6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 450 K für die ionische Leitfähigkeit der Einkristallmessungen. Die Aktivierungsenergie kann anhand einer Arrhenius-Auftragung von $\sigma_{\text{ion}} \cdot T$ gegen T^{-1} bestimmt werden und liegt bei $E_a = 0,44 \text{ eV}$. Hingegen weist die Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit einen Wert kleiner 0,1 eV auf (siehe unten).

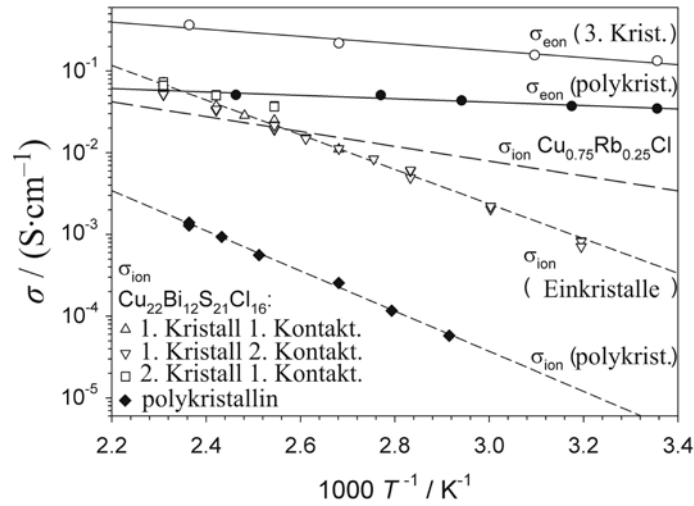


Abb. 4.7: Ionische Leitfähigkeit der Kupfer(I)-Ionen von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Einkristallen entlang [001] (offene Symbole) und -Presslingen (ausgefüllte Symbole). Zum Vergleich sind alle elektronischen als auch die ionische Leitfähigkeit des $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ visualisiert.

Bei hohen Temperaturen übertrifft die ionische Leitfähigkeit der Einkristalle die des Elektrolyts $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$. Da der Durchmesser der Einkristalle (30 bis 40 μm) jedoch viel geringer ist als der der $\text{Cu}_{0,75}\text{Rb}_{0,25}\text{Cl}$ -Elektrodenpresslinge (2 mm), ist der Anteil des Elektrolyts zum Gesamtgleichstromwiderstand vernachlässigbar klein und man kann hier nicht von einer Einschränkung durch die Messgeometrie sprechen.

Aus der Gleichstrompolarisationsmessung lassen sich zwei wichtige Größen ermitteln. Einerseits kann man im stationären Zustand aus der Abnahme der Spannung auf die Leitfähigkeit der nichtblockierten Spezies (in diesem Fall Cu(I)-Ionen) schließen. Andererseits ist aus dem Übergangsverhalten, nachdem der Strom an- oder ausgeschaltet wurde, der chemische Diffusionskoeffizient der Kupfer(I)-Ionen D_{Cu}^{δ} aus einem Diagramm von $\ln[U_{\infty} - U(t)]$ gegen t zugänglich [77-79].

In Abbildung 4.8 ist der chemische Diffusionskoeffizient D_{Cu}^{δ} aus den Polarisationsübergängen der Einkristallmessungen dargestellt. Er zeigt eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0,25(5)$ eV. Der chemische Diffusionskoeffizient eines Gemischtleiters, dessen elektronische Leitfähigkeit größer als die ionische ist, kann mittels

$$D_{\text{Cu}}^{\delta} = \frac{RT}{F^2} \sigma_{\text{ion}} \left(\frac{\chi_{\text{ion}}}{c_{\text{ion}}} + \frac{\chi_{\text{eon}}}{c_{\text{eon}}} \right)$$

mit F = Faradaykonstante und χ_{eon} , χ_{ion} = trapping-Faktoren ("trapping" kann beispielsweise auftreten, wenn Löcher als kleine Polaronen fungieren oder Interaktionen von negativen Defekten wie Kupferleerstellen mit positiven auftreten) [79] beschrieben werden.

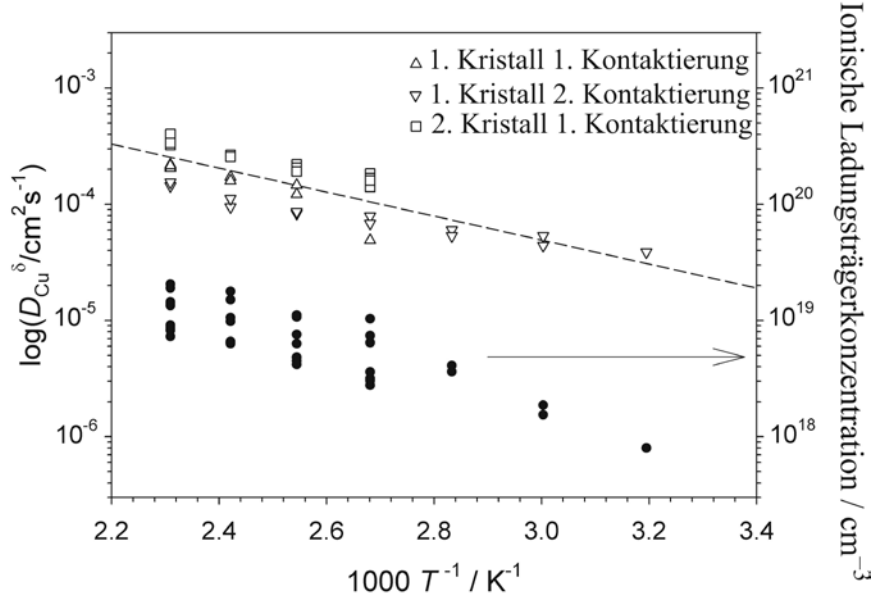


Abb. 4.8: Chemischer Diffusionskoeffizient des Kupfers D_{Cu}^{δ} in $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Einkristallen, bestimmt aus Gleichstrompolarisationsmessungsübergängen. Gefüllte Symbole: Berechnete Konzentration der mobilen ionischen Ladungsträger aus $D_{\text{Cu}^{+}}$ und σ_{ion} nach Nernst-Einstein.

Da im vorliegenden Fall zu wenige Informationen zur Verfügung stehen, müssen einige Näherungen vorgenommen werden, um einige Einblicke in die Defektchemie des Materials aus den gemessenen D_{Cu}^{δ} -Werten zu erlangen. Vernachlässigt man die trapping-Reaktionen (χ_{eon} , $\chi_{\text{ion}} \approx 1$) und nimmt an, dass $c_{\text{eon}} \geq c_{\text{ion}}$, was durch die Elektroneutralitätsbedingung gerechtfertigt wird, da Kupfervakanzen durch Elektronenlöcher kompensiert werden, reduziert sich obige Gleichung zu $D_{\text{Cu}}^{\delta} \approx D_{\text{Cu}^{+}}$ [79]. So kann die Konzentration der mobilen Ionen nach der Nernst-Einstein-Gleichung abgeschätzt werden. Sie steigt von 10^{18} cm^{-3} bei 310 K auf 10^{19} cm^{-3} bei 420 K. Letzteres entspricht in etwa 0,07 % der Kupfer(I)-Ionen.

Ein bestimmter Beitrag $\sigma_{\text{ion}}/c_{\text{eon}}$ würde zu einer Überschätzung von $D_{\text{Cu}^{+}}$ und damit zur unteren Grenze der ionischen Ladungsträgerkonzentration führen (Abb. 4.8). Ihre offensichtliche Temperaturabhängigkeit sollte ebenfalls näher beleuchtet werden, da sie möglicherweise durch einen $\sigma_{\text{ion}}/c_{\text{eon}}$ -Beitrag beeinflusst sein kann.

Die Beobachtung, dass die ionische Ladungsträgerkonzentration signifikant geringer als die Konzentration regulärer Kupfer(I)-Ionen ist, führt zur Annahme, dass Kupfervakanzen die mobile ionische Spezies personalisieren.

Man kann aufgrund der durchgeführten Messungen nicht zwischen verschiedenen, gleich wahrscheinlichen Ladungskompensationsmechanismen für die negativ geladenen Kupferleerstellen unterscheiden. Einerseits sind Cu^{2+} -Kationen auf Cu^+ -Plätzen vorstellbar, was mit Elektronenlöcher gleichzusetzen ist. Andererseits könnten auch S^- -Anionen auf S^{2-} -Plätzen sitzen. Zu guter Letzt könnte auch eine geringe Abweichung der Zusammensetzung vorliegen, indem die S^{2-} teilweise durch Cl^- -Anionen substituiert werden. Tatsächlich wurde p-Leitung des elektronischen Stromes beobachtet, was gegen die alternative Hypothese der interstitiellen Kupfer(I)-Ionen als mobile Kupferspezies spricht.

Die ionische Leitfähigkeit der porösen $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Presslinge ist verglichen mit der der Einkristalle um mehr als eine Größenordnung geringer; die Aktivierungsenergie ist nur geringfügig größer ($E_a = 0,51 \text{ eV}$). Auch hierfür sind mehrere einzelne oder kombinierte Erklärungen denkbar.

Als erstes könnten Stromeinschränkungseffekte auftreten, die durch kleine Kontaktflächen zwischen den einzelnen Kristalliten hervorgerufen werden (Abb. 4.9; 80 % der theoretischen Dichte ist gleichzusetzen mit einem sehr frühen Zeitpunkt der Sinterung). Da aber der Unterschied von σ_{eon} zwischen Einkristall und Pressling geringer ist, kann schlechte Konnektivität die höheren Werte der ionischen Leitfähigkeit der Einkristalle nicht allein erklären.

Als zweites könnte man einen erhöhten Ionentransport durch die Korngrenzen erwarten. Dafür ist allerdings in den Impedanzspektren der polykristallinen Probe kein direkter Beweis enthalten. Aufgrund ihrer Komplexität ist ein vollständiger Ausschluss von Korngrenzeffekten allerdings nicht möglich.

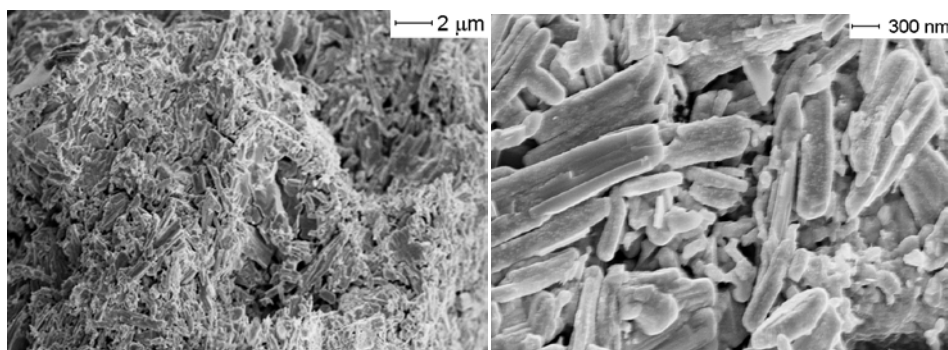


Abb. 4.9: SEM-Bilder des gesinterten Presslings. Trotz des nadelförmigen Habitus der Kristallite und der uniaxialen Pressrichtung ist die erwartete Textur auf langreichweitiger Skala nicht erkennbar.

Die dritte Möglichkeit ist eine stark anisotrope Kupferionenleitfähigkeit, die durch die Kristallstruktur nahegelegt wird. Der genaue Einfluss dieser Anisotropie auf die Presslingsleitfähigkeit hängt in großem Maße von der Mikrostruktur ab.

Zum Vergleich seien noch die Werte der ionischen Leitfähigkeit zweier kaltgepresster Presslinge von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ angeführt, die ebenfalls anisotrope Kupferionenleitfähigkeit aufweisen. Ersteres hat eine Aktivierungsenergie von 0,35 eV und eine ionische Leitfähigkeit von $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (470 K) und Letzteres eine Aktivierungsenergie von 0,2 eV und eine ionische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (470 K) [80].

Neben der hohen Kupferionenleitfähigkeit der $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Einkristalle ist die hohe chemische Diffusivität des Kupfers als auch die ambipolare Leitfähigkeit der Verbindung hervorzuheben, da diese wichtige Charakteristika für gute Elektrodenmaterialien darstellen.

Die Verbindung $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$, wie im einleitenden Teil bereits erwähnt, könnte auch für einen thermoelektrischen Einsatz von Interesse sein. Sie weist viele strukturelle Voraussetzungen für hohe Gütezahlen ZT auf, weshalb die nötigen Kenngrößen für diese Qualifizierung zusammengetragen wurden. Dazu wurde als Erstes die elektrische Leitfähigkeit an einem Pulverpressling bestimmt. Hierbei konnte der charakteristische Verlauf der Leitfähigkeit eines Halbleiters im Bereich zwischen 5 K und 300 K festgestellt werden, der nahezu übergangslos in den in Abbildung 4.7 beschriebenen übergeht. Die ermittelte Bandlücke variierte zwischen 0,01 eV im extrinsischen und 0,1 eV im intrinsischen Bereich (Abb. A2). Letzterer bestätigt den aus Abbildung 4.7 ermittelten Wert für die Messung über 300 K.

Die optische Bandlücke hingegen scheint viel größer zu sein, da die Lichtabsorption von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ über 1,1 eV signifikant ansteigt (Abb. A3). Das lässt darauf schließen, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung um einen hochdotierten Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke handelt.

Trotz der kleinen Bandlücke ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit $0,081 \text{ S cm}^{-1}$ bei 300 K sehr gering. Das kann zwei individuelle oder eine gekoppelte Ursache haben. Einerseits könnte die Konzentration der Ladungsträger sehr gering sein oder andererseits deren Mobilität.

Wenn man von nichtentarteten Bändern nahe des Fermi-Niveaus ausgeht, und dass die Streuung der Ladungsträger (r_p) von den Strukturdefekten (der Unordnung) am stärksten beeinflusst wird, kann die Ladungsträgerkonzentration n_p nach der Gleichung

$$n_p = 2 \cdot \exp\left(-\frac{F}{R} \cdot S\right) \cdot \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{5}{2}\right) \cdot \exp(r_p)$$

abgeschätzt werden [81]. Dabei ist m_p^* die effektive Masse des Ladungsträgers und S der Seebeck-Koeffizient. Da die effektive Lochmasse bei der untersuchten Verbindung nicht bekannt ist, wurde die eines leichten Loches des ZnSe ($0,195 m_e$) exemplarisch verwendet [82]. Für die Streuung an Strukturdefekten wird üblicherweise ein Wert von $r_p = 1,5$ erreicht [81]. Der Seebeck-Koeffizient entspricht $43 \mu\text{V K}^{-1}$ bei 300 K (Abb. 4.10). Somit lässt sich aus obiger Gleichung eine eher hohe Ladungsträgerkonzentration von $n_p = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ abschätzen. Daraus resultiert nach

$$\mu_p = \frac{\sigma}{n_p \cdot e}$$

eine sehr geringe Mobilität von $\mu_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

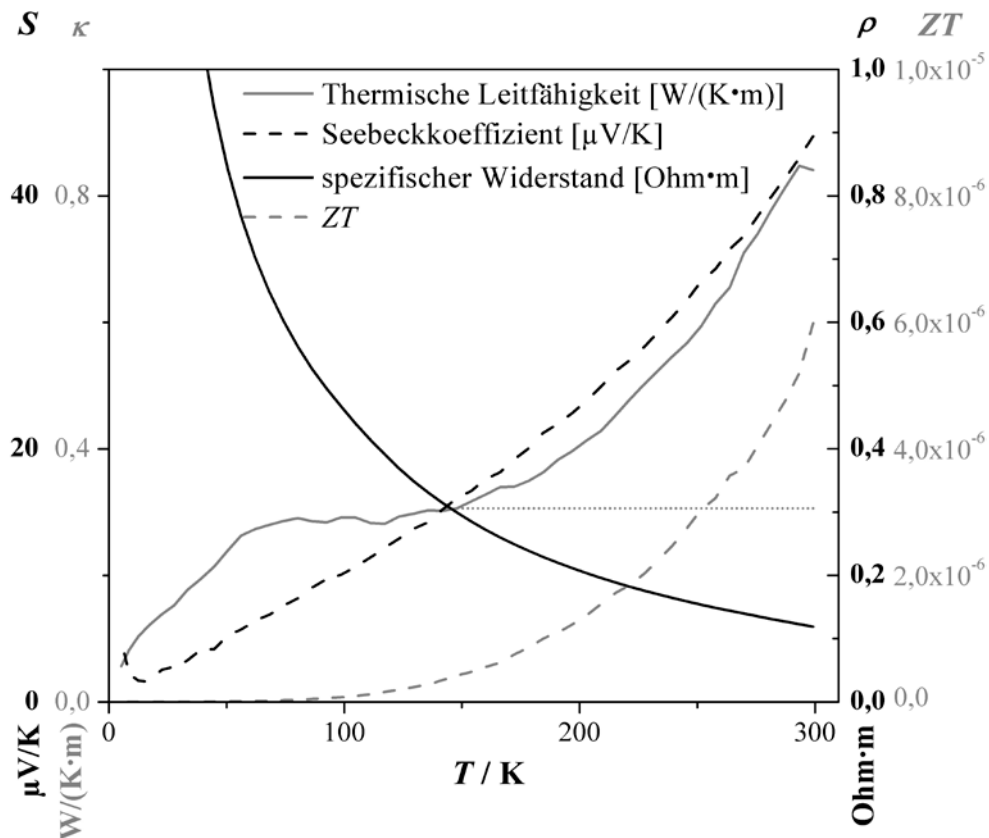


Abb. 4.10: Elektrischer Widerstand, Seebeck-Koeffizient, thermische Leitfähigkeit und resultierendes ZT eines Pulverpresslings von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

Das positive Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten lässt darauf schließen, dass die elektronische Leitfähigkeit über Lochleitung verwirklicht wird. Dies entspricht chemisch gesehen einer geringen Anzahl an Cu^{2+} - oder S^{-} -Ionen. Da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in ZT einfließt, fallen hier selbst geringe Unterschiede schon ins Gewicht. Für gute thermoelektrische Materialien wie $\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$ werden Werte von $S = 160 \mu\text{V K}^{-1}$ [57] erzielt. Bei $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Presslingen werden lediglich Werte von $43 \mu\text{V K}^{-1}$ erreicht; ein Unterschied von über einer Größenordnung für die quadrierte Größe.

Die extrapolierte thermische Leitfähigkeit liegt allerdings mit $\kappa = 0,3 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ im Bereich sehr schlechter Wärmeleiter (die ja benötigt werden), vergleichbar mit LAST18, das ein gutes Thermoelektrikum ist [57].

Daraus resultiert letztlich eine sehr kleine Gütezahl ZT von $5,2 \cdot 10^{-6}$ bei 293 K, die verglichen mit Bi_2Te_3 , um fast sechs Größenordnungen zu gering ist.

Abschließend kann diese Verbindung als strukturell geeignet für Kupferionenleitfähigkeit eingeordnet werden. Die Anisotropie konnte durch Leitfähigkeitsmessungen am Einkristall und Pressling verifiziert werden. Bei 450 K sind respektable Werte von $\sigma_{\text{ion}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0,4 eV für die kristallographische Richtung [001] erhalten worden. Wie bereits angeklungen ist, wurde dazu noch eine hohe chemische Diffusivität für Kupfer und ambipolare elektrische Leitfähigkeit festgestellt, die für gute Elektrodenmaterialien unabdingbar sind. Der Flaschenhals, der die Verbindung für eine thermoelektrische Anwendung uninteressant machen könnte, ist die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, die wahrscheinlich durch die geringe Mobilität der Ladungsträger hervorgerufen wird.

Um die einzelnen physikalischen Größen zu beeinflussen, stehen auf chemischer Seite die Werkzeuge der Dotierung oder Substitution, der Nanostrukturierung und weitere mehr zur Verfügung. Für viele Gemischteiter hat die Variation der Zusammensetzung meist einen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit und weniger auf den ionischen Transport. Dies führte zu Versuchen der Darstellung von Tochterverbindungen, deren Kristallstrukturen der vorliegenden sehr ähneln, sich aber in Details unterscheiden, und somit möglicherweise die Elektronik beeinflussen sollten. Die daraus resultierenden Ergebnisse bezüglich einer Halogensubstitution sollen im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Danach wird ein Versuch zum Austausch der Chalkogenide näher beleuchtet.

4.4 Die Mischkristallreihe $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$

Die Versuche in der Halogenteilstruktur Substitutionen durchzuführen, gelangen bei drei Ansätzen. Ein zu hoher Bromanteil sowie ein kompletter Austausch der Chlor- durch Bromatome führten nicht zu einer Kristallstruktur isotyp zu der des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

Die Darstellungen gelangen wie in [1] erwähnt über eine Reaktion der Ausgangsstoffe Bi_2S_3 , S, Cu und CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Einwaagen bezogen sich auf die in Kapitel 3.6 aufgeführte obere Phasengrenze $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_{13-y}\text{Br}_y$ mit $y = 4, 6, 7, 9$ und 13 ; die letzten beiden führten nicht zur Zielkristallstruktur. Die anderen drei zeigten schwarze Kristallnadeln, die erst pulverdiffraktometrisch und anschließend durch Einkristallröntgenbeugung den Verbindungen $\text{Cu}_{22(1)}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21(1)}\text{Cl}_{16(1)-x(1)}\text{Br}_{x(1)}$ mit $x = 5$ (**I**), 7 (**II**) und 9 (**III**) zugeordnet werden konnten.

Die peritektischen Zersetzungspunkte wurden zu $637(5) \text{ K}$ (**I**), $635(5) \text{ K}$ (**II**) und $626(5) \text{ K}$ (**III**) bestimmt, wobei die pulverdiffraktometrisch untersuchten Rückstände $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4(\text{Cl}, \text{Br})$ [35, 36] und $\text{Cu}(\text{Cl}, \text{Br})$ [11, 13] enthielten, was auf eine partielle Rückbildung der Ausgangsstoffe schließen lässt.

In den Mischkristallen erfahren nur die reinen oder gemischten Chlorpositionen eine Substitution durch Bromatome. Die ausschließlich von Schwefel besetzten Positionen sind davon ausgenommen. So ergeben sich für das Skelett der Verbindung wiederum einfach überkappte trigonale Prismen $[\text{BiS}_{3-y}\text{Cl}_{4+y-x}\text{Br}_x]$, die schon aus Verbindungen wie $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [35, 36] bekannt sind. Sie sind über ihre Halogenkanten entweder zu trigonalen ($y = 0$) oder zu hexagonalen ($y = 0,4$ bis $0,48$) Ringen verknüpft, welche weiterhin zu Röhren kondensiert sind (Abb. 4.2).

Die Anionenpolyeder um Bi1 bzw. Bi2 sind miteinander über X2- resp. X3-Kanten senkrecht [001] verknüpft. Über weitere Kondensation parallel [001] entstehen so hexagonale Röhren

$\left[\text{BiS}_{1/1} ((1-y) \cdot \text{S}; (y-x) \cdot \text{Cl}; x \cdot \text{Br})_{2/2} ((1-x) \cdot \text{Cl}; x \cdot \text{Br})_{4/4}^{(2-y)-} \right]_6$ im Falle des Bi1. Im Falle des Bi2 werden trigonale Röhren $\left[\text{BiS}_{1/1} \text{S}_{2/2} ((1-x) \cdot \text{Cl}; x \cdot \text{Br})_{4/4}^{2-} \right]_3$ ausgebildet.

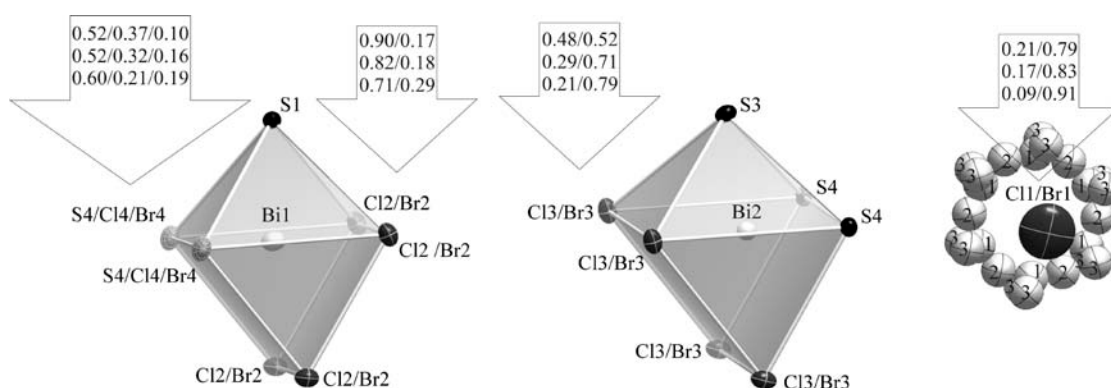


Abb. 4.11: Koordinationspolyeder um Bi1 (links) und Bi2 (mittig) sowie Kupferumgebung der Position Cl1/Br1 (rechts). Die Pfeile sind durch die partiellen Besetzungen der zugehörigen Atome zentriert, beginnend mit **(I)** und endend mit **(III)**.

Die partiellen Besetzungen der Anionenpositionen durch Brom (Abb. 4.11) bestätigen den Trend von höheren Bromanteilen in den untersuchten Kristallen bei größeren Bromeinwaagen. Bemerkenswert sind allerdings die unterschiedlichen Halogenidverhältnisse der einzelnen Positionen der bromärmsten Verbindung $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{11}\text{Br}_5$ **(I)** und der nahezu gleichbleibende Schwefelgehalt, dessen Änderung nur von der Besetzung der S4/X4-Position ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) abhängig ist.

Wenn man sich nochmals vor Augen führt, dass Einwaagen von $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Cl}_4\text{Br}_9$ oder $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{S}_{24}\text{Br}_{13}$ nicht zum gleichen Strukturtyp führten, könnte das Ausbilden der gewünschten Kristallstruktur vom Cl/Br-Verhältnis einer Position abhängen.

Die durch das Anionen-Bismutat-Netzwerk generierte negative Ladung wird wie in der Mutterverbindung [44] durch Kupfer(I)-Ionen kompensiert. Sie befinden sich innerhalb der hexagonalen Röhren oder zwischen den Röhren. Die Unterschiede sind dabei im Vergleich zu $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44] nur gering.

Das Arrangement innerhalb der Röhren ist mit der bromfreien Randphase [44] oder der Verbindung $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ [2] (Kap. 4.5) vergleichbar. Jeder Torus enthält 1,7(1) für **(I)**, 2,0(2) für **(II)** oder 2,0(1) für **(III)** Kupfer(I)-Ionen. Eine analoge Besetzung wie in $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ [2] ist nicht denkbar, da diese Verbindung nur etwa 1,4 Kupferionen pro Torus beherbergt (Kap. 4.5). Im vorliegenden Fall sind in fast jedem zwei Kupferionen eingelagert. Eine mögliche Abfolge für **(I)** ist in Abbildung 4.12 dargestellt: In jedem Ring sind sechs Cu1-Positionen verfügbar. Unter ihnen muss eine innerhalb zweier Tori besetzt sein. In diesem Ring ist dann eine simultane Besetzung einer Cu2- oder einer weiteren Cu1-Position aufgrund zu geringer Abstände nicht mehr möglich. Dementsprechend muss eine Cu3-Position besetzt sein, deren größter Abstand zu Cu1 294 pm beträgt.

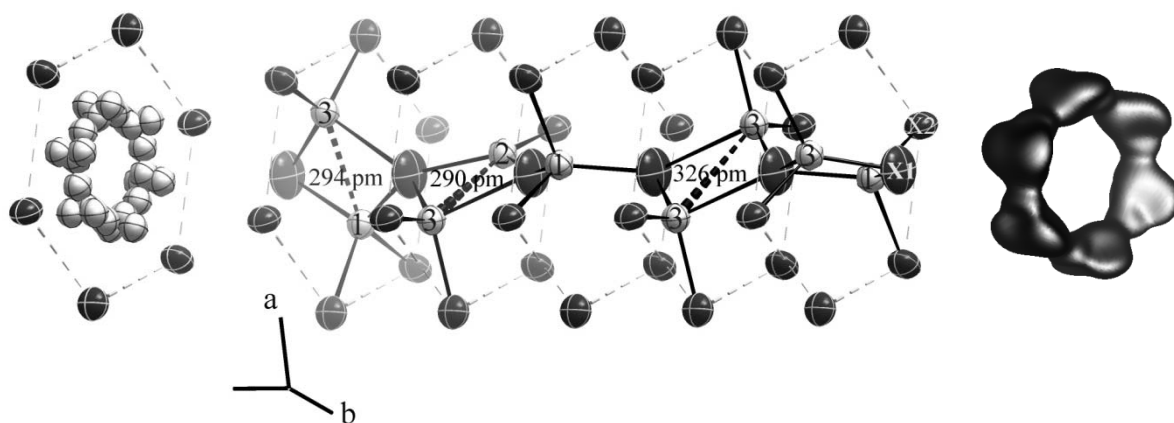


Abb. 4.12: Links: Alle möglichen Kupferpositionen des Torus innerhalb einer hexagonalen Röhre von (I); mittig: Mögliche Besetzungssequenz; rechts: JPDF der sechs anharmonisch verfeinerten Kupferpositionen; umschlossen sind alle Bereiche mit mindestens $\eta = 0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

Für Verbindungen wie Cu_2S [15], $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [28], $\text{Cu}_7\text{Bi}_6\text{S}_{10}\text{Cl}_5$ [43], und natürlich $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44] sind kürzere Abstände beobachtet worden. Da es zwölf Cu3-Positionen in einem Torus gibt und wenigstens drei von vier Ringen ein Cu3-Ion beherbergen müssen, kann der Gegenpart entweder Cu1, Cu2 oder Cu3 oder keine andere Position sein. In den beiden bromreicheren Verbindungen (II) und (III) befinden sich im Ring immer zwei besetzte Kupferpositionen. Dementsprechend ist die oben beschriebene Abfolge (Abb. 4.12) nicht mehr anwendbar. Durch die erhöhten Gitterkonstanten vergrößern sich aber auch die Abstände zwischen den Cu2-Positionen. Das ermöglicht eine gleichzeitige Besetzung zweier Cu2-Positionen innerhalb eines Torus.

Die drei unabhängigen Positionen können auch mittels einer Position unter Zuhilfenahme von Tensoren dritter Stufe beschrieben werden. Die JPDF aller sechs Positionen eines Ringes führt zu einem Torus, der in Abbildung 4.12 ebenfalls dargestellt ist.

Hieraus ergibt sich auch eine Erklärung des sehr großen thermischen Ellipsoids der X1-Position ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Da multiple Möglichkeiten für die Kupferumgebung dieser Position denkbar sind, kann das Halogenidion auch von seiner speziellen Lage abrücken. Die statische Fehlordnung die sich daraus ergibt, konnte aber weder in der Mutterverbindung noch in den hier besprochenen aufgelöst werden.

Das schlangengleiche Ensemble der Kupferionen zwischen den Röhren kann einerseits durch 17 isotrop verfeinerte Positionen oder andererseits durch acht harmonisch oder anharmonisch verfeinerte Positionen (Tab. A12 und A13) beschrieben werden (JPDF in Abb. 4.13). Der wahrscheinlichste Diffusionspfad von (I) entlang [001] wird durch die Positionen

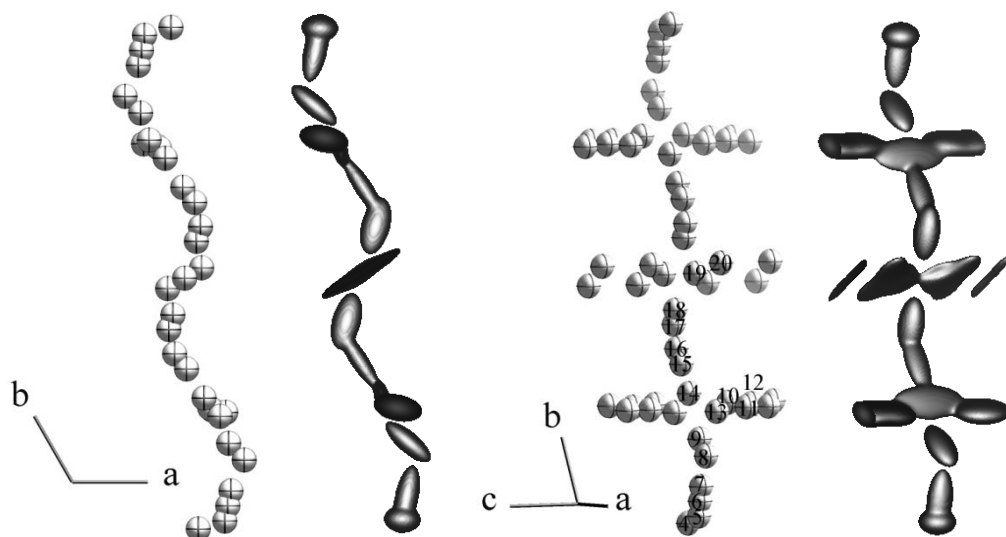


Abb. 4.13: Jeweils links: 17 unabhängige und isotrop verfeinerte Kupferpositionen zwischen den Röhren von **(I)**; Jeweils rechts: JPDF von acht harmonisch oder anharmonisch verfeinerten Positionen mit einem Isoflächenlevel von $\eta = 0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

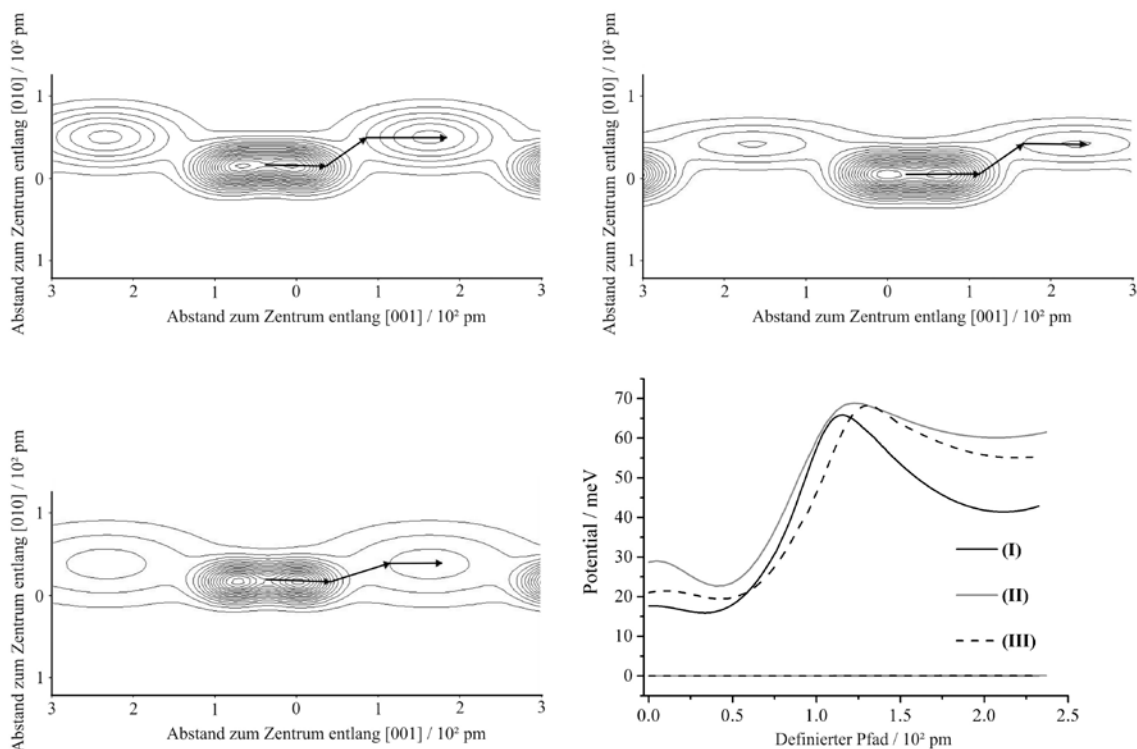


Abb. 4.14: Links oben: JPDF von **(I)** des Schnitts bei $x = 0,4284$; links unten: JPDF von **(II)** des Schnitts bei $x = 0,4271$; rechts oben: JPDF von **(III)** des Schnitts bei $x = 0,4290$; rechts unten: Abgeleitete Potentiale und Fehler entlang der definierten Pfade. Konturintervalle alle $0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

Cu10 bis Cu14 geformt. Wie in $\text{Cu}_7\text{Bi}_6\text{S}_{10}\text{Cl}_5$ [43] oder $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44] sind die „Parkmöglichkeiten“ in einer Richtung, hier durch die Positionen Cu4-Cu9 vertreten, voll besetzt. Stellt man sich ein diffundierendes Cu(I)-Ion auf der „Straße“ Cu10-Cu14 vor, besitzt es dort keine „Rastmöglichkeit“. In der anderen Richtung sind diese aber gegeben. Wenn die Positionen Cu19 oder Cu20 besetzt sind, kann solch ein Ion die Positionen Cu15 oder Cu16 einnehmen, ohne dass unplausible Abstände entstehen.

Alle drei Verbindungen weisen kontinuierliche Pfade für die Kupfer(I)-Ionenleitfähigkeit auf, egal ob die Lückenlosigkeit der isotropen Verfeinerung oder die JPDF-Darstellung betrachtet wird. Somit ist eine Berechnung der Pseudo-Potentiale möglich [3]. Sie sind in Abbildung 4.14 entlang der vorgezeichneten Pfade berechnet und weisen wie die Mutterverbindung sehr geringe Werte auf. Dementsprechend sollte auch hier die anisotrope Ionenleitung entlang [001] bevorzugt sein. Die einzelnen Pfade und Potentiale unterscheiden sich nur geringfügig. Das steht im Einklang mit der im Abschnitt 4.3 getroffene Aussage, dass die Substitution die ionischen Transporteigenschaften nicht wesentlich verändert.

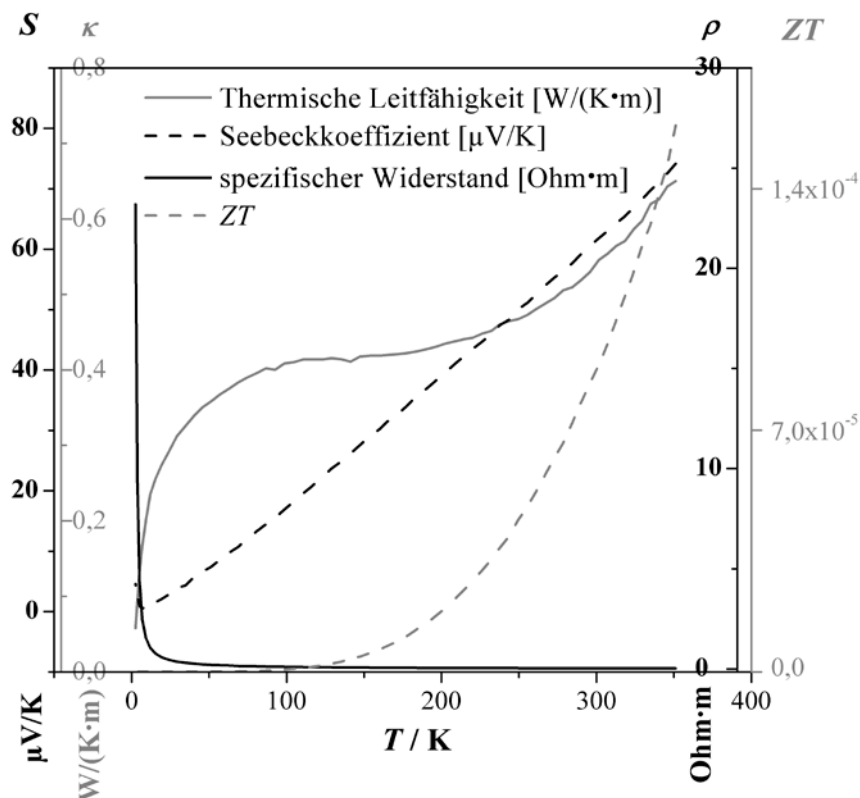


Abb. 4.15: Elektrischer Widerstand, Seebeck-Koeffizient, thermische Leitfähigkeit und resultierendes ZT eines Pulverpresslings von (II).

Die elektronischen Eigenschaften aber weisen eine enorme Änderung auf. Bei 300 K zeigt die beispielhaft untersuchte Verbindung (**II**) im Vergleich zur Mutterverbindung neben einem vergrößerten Seebeck-Koeffizienten ($62 \mu\text{V/K} > 43 \mu\text{V/K}$) eine um etwa eine Größenordnung verbesserte Leitfähigkeit ($0,53 \text{ S/cm} > 0,081 \text{ S/cm}$) bei etwa gleichbleibender thermischer Leitfähigkeit. Das resultiert letztlich in einem ZT -Wert von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ und damit einem um fast zwei Größenordnungen verbesserten Gütewert (Abb. 4.15).

Abschließend lässt sich sagen, dass die drei hier vorgestellten Verbindungen $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ isotyp zu ihrer bromfreien Randphase $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ kristallisieren. Kleine Abweichungen erscheinen in der Verteilung und der Zahl der Kupferpositionen. Eine komplette Mischkristallreihe ist nicht erreichbar. Die Lückenlosigkeit zwischen den Kupferpositionen führt auch hier zur Annahme sehr guter eindimensionaler Kupfer(I)-Ionenleitfähigkeit. Die Ergebnisse der JPDF und die Pseudo-Potentiale stützen diese Vermutung. Die thermoelektrischen Eigenschaften zeigen für (**II**) verbesserte Werte im Vergleich zur Mutterverbindung. Über weitere Substitutionen können die Gütewerte eventuell noch gesteigert werden.

4.5 Die diselenidverknüpften Netzwerke von $\text{Cu}_{7,35}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46}\text{Br}_{3,54}$

Die erste Synthese der Verbindung $\text{Cu}_{7,35(5)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ (Abb. A4) gelang bei dem Versuch der Darstellung von $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{12}\text{Se}_{24}\text{Cl}_{13}$. Versuche zu Verbindungen mit gemischtbesetzten Halogenpositionen gelangen ebenfalls und führten zu $\text{Cu}_{7,75(9)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,54(5)}\text{Br}_{3,46(5)}$. Bei den Produkten handelte es sich wiederum um schwarze, im Auflicht glänzende Nadeln, die aus der thermischen Umsetzung von Cu, CuX (X = Cl, Br), Se und Bi_2Se_3 erhalten werden konnten. Beim Aufheizen unter Eigendruck in einer evakuierten Mikroampulle zersetzt sich $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 623(5) K peritektisch. Ähnlich wie in $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [28] oder $\text{Cu}_9\text{Bi}_9\text{S}_{16}\text{Cl}_8$ [2] liegt in beiden Verbindungen das Selen gemischtvalent in Form von Selenid-Anionen Se^{2-} (Se1) und Diselenid-Anionen Se_2^{2-} (Se2) vor (Abb. 4.16). In den Raman-Spektren eines Einkristalls von $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$, die bei drei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen aufgenommen wurden, tritt bei etwa 250 cm^{-1} eine Bande hervor, die der Valenzschwingung der Diselenid-Hantel zugeordnet werden kann (Abb. 4.17).

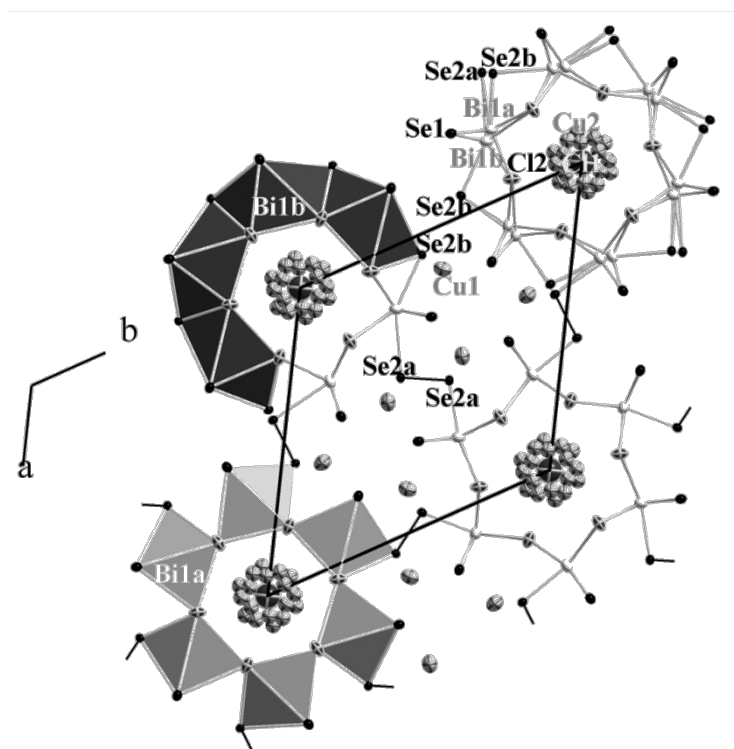


Abb. 4.16: Kristallstruktur von $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K. Rechts oben sind die Splitlagen in Überlagerung, links oben in Polyederdarstellung die Minoritätslagen (b) und unten nur die Majoritätslagen (a) wiedergegeben.

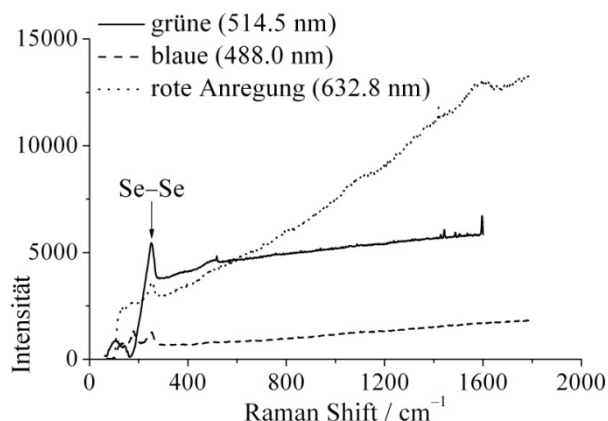


Abb. 4.17: Raman-Spektren eines Einkristalls von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$, gemessen bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen.

Die Projektion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{7.4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ in Richtung [001] zeigt die Ähnlichkeit zur Struktur von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44]. Es treten wiederum hexagonale Röhren auf, die durch Chloridionen zentriert werden, welche ihrerseits von fehlgeordneten Kupferionen in Form von Ringen umgeben sind (Abb. 4.16). Auch hier werden die Röhren durch Kupferionen separiert, sind aber über Disulfidhanteln zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

In Analogie zu bekannten binären und ternären Verbindungen bietet sich eine näherungsweise Gliederung gemäß $(\text{BiSeX})_6(\text{Cu}_2\text{Se}_2)_3(\text{CuX})$ an ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Der hierin nicht berücksichtigte Anteil von 0,4 bzw. 0,75 Cu^{I} -Kationen pro Formeleinheit wird durch partielle Reduktion der Diselenid- zu weiteren Selenid-Anionen kompensiert. In der Kristallstruktur (Abb. 4.16) ist die Öffnung der Se2a-Hantel (Bindungslänge 238 pm) unter Ausbildung der Minoritätslage Se2b gut nachvollziehbar (nichtbindender Abstand 352 pm). Die Diselenid-Hanteln fungieren als kovalente Brücken zwischen hexagonalen Röhren ${}^{\text{I}}[\text{BiSe}_2\text{X}]_6$, die zu einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Raumgruppe $P6/m$). Die Röhren bestehen hier aus einfach überkappten trigonalen Prismen $[\text{BiSe}_{1/1}^{-\text{I}}\text{Se}_{2/2}^{-\text{II}}\text{X}_{4/4}]^-$ um die Atome Bi1a, welche über Kanten in der Ebene (001) und über Flächen in Richtung [001] verknüpft sind.

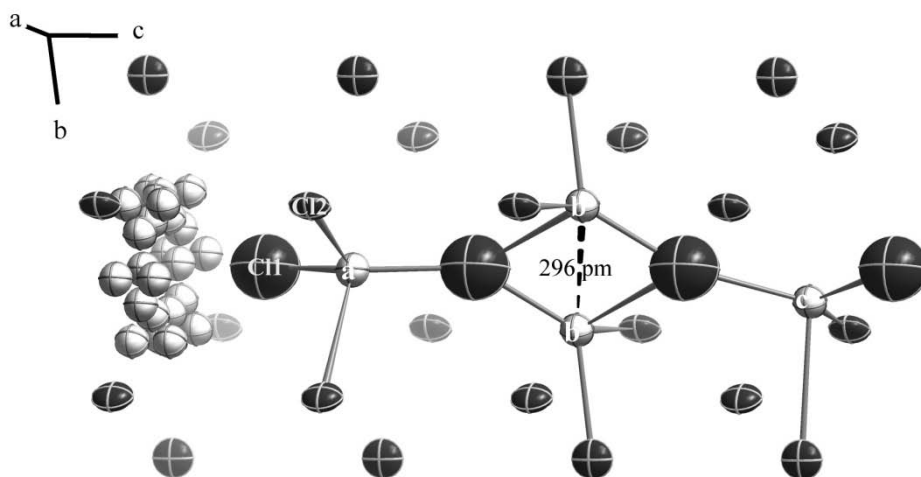


Abb. 4.18: Hexagonaler Kanal mit fehlgeordneten Cu2-Atomen in der Kristallstruktur von $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K. Links sind die Splitlagen in Überlagerung dargestellt, rechts eine mögliche Verteilung von vier Cu2-Atomen in drei Elementarzellen, welche mit den Besetzungsfaktoren im Einklang steht.

Im Minoritätsfall einer geöffneten Selen-Hantel ist die um 65 pm abgerückte Lage Bi1b besetzt. Diese weist die symmetrischere Koordination in Gestalt eines zweifach überkappten trigonalen Prismas $[\text{BiSe}_{4/2}^{\text{II}}\text{X}_{4/4}]^{2-}$ auf, wodurch gleichzeitig das Selenid-Anion $\text{Se}2\text{b}$ eine weitere Anbindung an die Bi-Kationen erfährt (μ_2 -verbrückend statt endständig).

Den Ladungsausgleich für das anionische Polyedergerüst bewerkstelligen Kupfer(I)-Ionen ($\text{Cu}1$), die sich zwischen den hexagonalen Röhren befinden. Sie sind tetraedrisch durch je zwei $\text{Se}1$ - und zwei $\text{Se}2$ -Atome koordiniert. Im Inneren der Röhren ist der „ CuX^+ “-Anteil eingelagert (Abb. 4.18). Die auf zahlreichen Positionen fehlgeordneten $\text{Cu}2$ -Atome formen im gemittelten Bild auch hier Tori um die hexagonale Achse. Sie sind ausschließlich durch X-Atome vierfach koordiniert, wobei zu den $\text{X}2$ -Atomen der inneren Röhrenwand noch $\text{X}1$ -Atome auf der zentralen Achse beitragen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Im Falle des $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ sind die drei kristallographischen Lagen $\text{Cu}2\text{a}$, $\text{Cu}2\text{b}$ und $\text{Cu}2\text{c}$ in Summe mit 1,37 Atomen pro Zelle besetzt, d.h. vier $\text{Cu}2$ -Atome verteilen sich auf drei Elementarzellen. Ein Modell mit lokal geordneter Verteilung der $\text{Cu}2$ -Atome muss demnach in einem Fall die Besetzung von zwei Positionen im selben Torus vorsehen. Tatsächlich ist die $\text{Cu}2\text{b}$ -Lage (0,82 Atome/Zelle) mehr als doppelt so häufig besetzt wie die $\text{Cu}2\text{a}$ -Lage (0,31 Atome/Zelle) oder die $\text{Cu}2\text{c}$ -Lage (0,24 Atome/Zelle). Zugleich wird bei Besetzung zweier inversionssymmetrischer $\text{Cu}2\text{b}$ -Positionen der maximale interatomare Abstand zwischen zwei Kationen innerhalb eines Torus' realisiert (296 pm). Der übergroße Auslenkungsparameter des $\text{X}1$ -Atoms lässt sich als

Lageadaption an die lokale Besetzungssituation der Cu₂-Atome deuten. Bei linearer Extrapolation des mittleren Auslenkungsquadrates auf 0 K verbleibt ein Rest von ca. 170 pm² $\approx (13 \text{ pm})^2$, der als grobes Maß für den statischen Auslenkungsanteil des X1-Atoms betrachtet werden kann.

Zwischen den Strukturbestimmungen bei 293 K und bei 120 K treten kleinere Änderungen in den Orts- und Besetzungsparametern auf, die vor allem die Cu₂-Atome betreffen. Die Länge der kovalenten Se–Se-Bindung verkürzt sich erwartungsgemäß nur geringfügig von 238,0(2) pm auf 237,5(2) pm.

In der gemischtbesetzten Verbindung hingegen sind schon größere Unterschiede augenscheinlich. Die größte Differenz besteht in der Anzahl und Besetzung der Kupfer(I)-Ionen innerhalb der Röhren. Es treten nur noch zwei kristallographisch unabhängige Lagen (Cu_{2a} und Cu_{2b}) auf, wobei erstere eine sehr hohe Besetzung aufweist. Da ein Torus 1,75 Kupferatome beinhalten muss, werden gleichzeitige Besetzungen von zwei Cu_{2a}-Positionen notwendig. Aufgrund der vergrößerten Gitterparameter und resultierenden Cu_{2a}–Cu_{2a}-Abständen von 278 pm ist dies möglich und wurde in den bereits beschriebenen Verbindungen beobachtet [15, 28, 43, 44]. Der Anteil an offenen Selen-Hanteln ist im Vergleich zur reinen Chlor-Verbindung gestiegen. Hier ist eine hohe Variabilität in der Zusammensetzung zu erwarten. Die obere Phasengrenze bezüglich des Kupfergehaltes sollte dabei die Verbindung Cu₈Bi₆Se₁₂Cl_{7-x}Br_x bilden, in der zwei Kupferatome pro Torus vorliegen und der Anteil an offener Hantel auf sein vermutliches Maximum von 1/6 steigt.

Die Synthese gemischter S/Se-Verbindungen gelang weder bei Cu_{7,4}Bi₆Q₁₂Cl₇ noch bei Cu₂₂Bi₁₂Q₂₁Cl₁₆ (Q = S, Se).

4.6 Der potentiell sehr gute Ionenleiter $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$

Die letzte in dieser Arbeit untersuchte Verbindung mit gemischtbesetzten Halogenpositionen ist $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$). Sie wurde bei dem Versuch erhalten, eine gemischte Verbindung des $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cl}$ [35] und $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Br}$ [36] darzustellen, konnte im Verlauf aber auch in großen Ausbeuten aus Schmelzen von Bi_2S_3 , CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), Cu , und S in stöchiometrischen Gemengen bezüglich der erhaltenen Einkristallzusammensetzung synthetisiert werden.

Die erhaltenen schwarzen, im Auflicht glänzenden Nadeln des Tetrakupfer(I)-tribismuth(III)-pentasulfid-trihalogenids $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$) sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/m$ mit den Gitterparametern $a = 1573,7(2)$ pm, $b = 397,52(3)$ pm, $c = 2164,9(3)$ pm und $\beta = 95,66(1)^\circ$. Es treten alle drei Koordinationsumgebungen für die Bismutkationen — oktaedrisch und einfach- resp. zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch — auf, die schon im einleitenden Teil beleuchtet wurden. Das zweifach-überkappte trigonale Prisma $[\text{BiS}_3\text{X}_5]$ wird hier um Bi1 ausgebildet, Bi2 ist einfach-überkappt-trigonal-prismatisch nach $[\text{BiS}_3\text{X}_4]$ umgeben und Bi3 weist eine oktaedrische Koordination $[\text{BiS}_3\text{X}_3]$ durch die Anionen auf (Abb. 4.19).

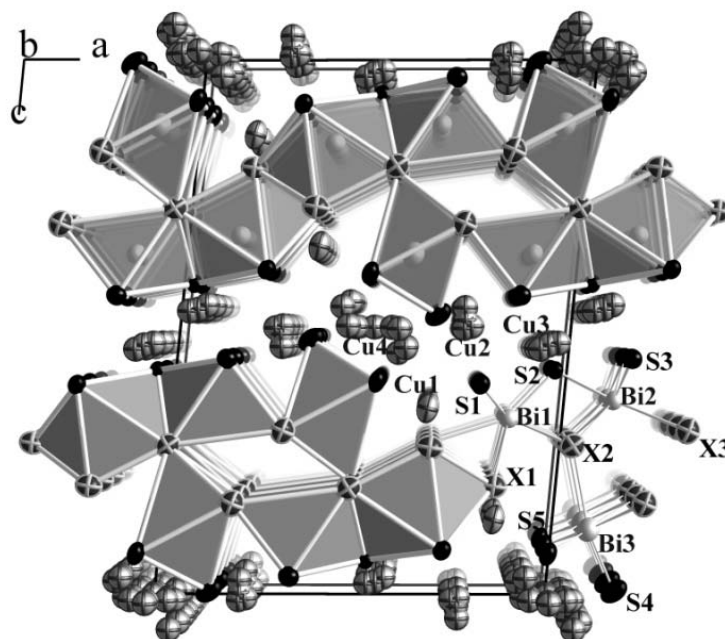


Abb. 4.19: Projektion der Kristallstruktur des $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ entlang $[010]$.

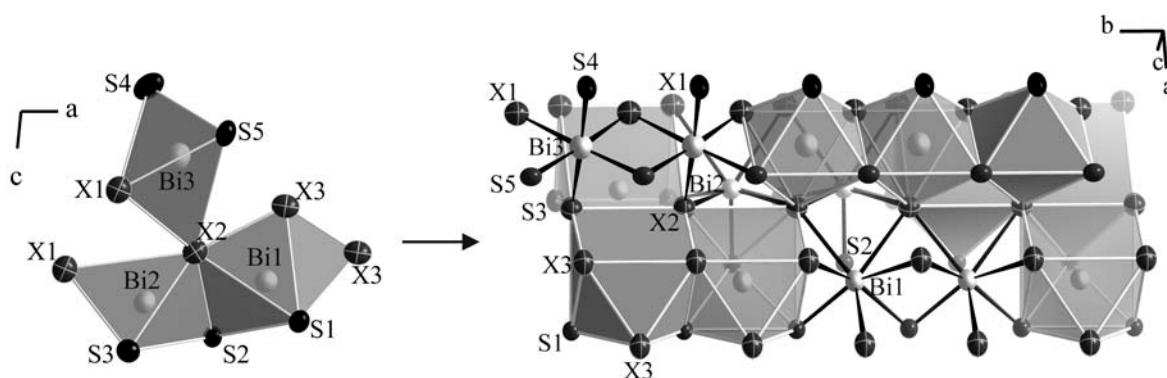


Abb. 4.20: Verknüpfung der Bismut-Anionen-Polyeder entlang [010].

Entlang [010] teilen gleiche Prismen ihre trigonalen Grundflächen, wohingegen die Oktaeder gemeinsame *trans*-Kanten aufweisen. Die Assoziation verschiedener Polyeder wird durch Ecken- und Kantenverknüpfung realisiert (Abb. 4.20). So entsteht ein Dreifachstrang, welcher als ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_3\text{S}_{1/1}\text{S}_{7/2}(\text{Cl}/\text{Br})_{3/3}(\text{Cl}/\text{Br})_{4/4}(\text{Cl}/\text{Br})_{2/5}^{2,4}]$ beschrieben werden kann. Die μ_3 -, μ_4 - oder μ_5 -verbrückenden Halogenidionen kondensieren diese Stränge in gewellte Schichten parallel (001).

Alle Sulfidionen befinden sich auf der Oberfläche des Polyedernetzwerkes und dominieren demnach die Koordinationssphären der Kupfer(I)-Ionen. Cu1 befindet sich in einem Tetraeder, das von zwei Sulfid- und zwei Halogenidionen aufgespannt wird. Es weist keine erhöhte lokale Beweglichkeit auf. Cu2 ist trigonal ausschließlich von Sulfidionen koordiniert. Die Koordinationssphären von Cu3 variieren von tetraedrisch für Cu3a zu trigonal für Cu3c, wobei die höhere Besetzung eine Bevorzugung der höheren Koordinationszahl nahelegt.

Während die Kupfer(I)-Ionen Cu2 und Cu3 nur lokale Fehlordnung aufweisen, formen die Positionen des Cu4 kontinuierliche Pfade entlang [010]. Der Abstand einer Kupferlage zur nächsten beträgt dabei maximal 94 pm (Abb. 4.21, oben). Da die breiten Leitungspfade aus zwei oder drei kollinearen Strängen sehr dicht benachbarter Positionen bestehen und die gemittelte Besetzung von 13 % mehr oder weniger homogen verteilt ist, kann eine hohe Kupferionenleitfähigkeit erwartet werden.

Das wird noch offensichtlicher, wenn man eine der isotropen Verfeinerung äquivalente JPDF-Beschreibung betrachtet, die auf einer Verfeinerung zweier Kationen unter Verwendung von Tensoren dritter Stufe für die Auslenkungsparameter basiert (Abb. 4.21 Mitte).

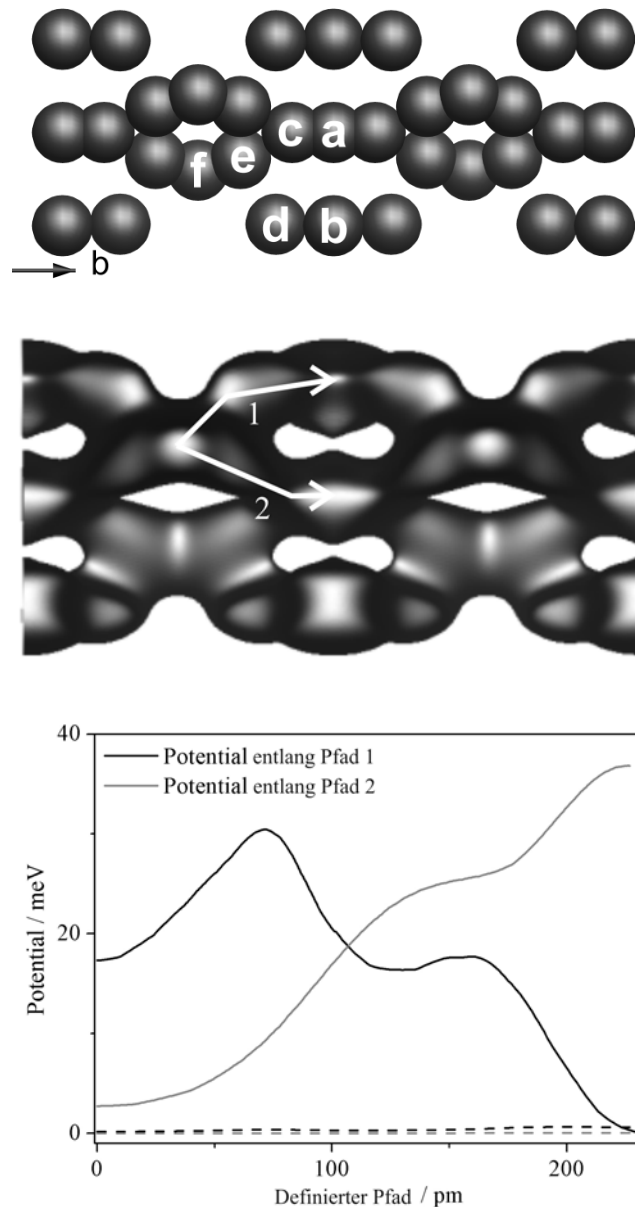


Abb. 4.21: Oben: Sequenz der Splitpositionen der Cu4-Atome entlang [010]; Mitte: Alternative Beschreibung als JPDF mit Isoflächen von $0,08 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$. Unten: Kalkulierte Pseudopotentiale (solid) und deren Fehler (gestrichelt) entlang der beiden Pfade, die in der JPDF-Darstellung definiert sind.

Die Pseudopotentialbarrieren für die Kationensprünge entlang der beiden Hauptpfade liegen bei etwa 30 meV bzw. 37 meV und fallen damit in einen Bereich, der schnelle Ionenleiter wie $\text{Ag}_{1-x}[\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_6]$ (13 meV) [76] oder $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ (37 meV) [44] kennzeichnet (Abb. 4.21, unten).

Eine quantitative Bestimmung des Kupfertransports und dessen Mechanismus waren in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht zugänglich, da Impedanz- oder Polarisationsmessungen sehr viel Zeit für Durchführung und Auswertung in Anspruch

nehmen und diese Verbindung in den letzten Zügen der Arbeit synthetisiert wurde. Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung lassen allerdings die Vermutung zu, dass die Werte der Kupfer(I)-Ionenleitfähigkeit sehr viel höher sein könnten als in $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ (Kap. 4.3).

4.7 Die Pavonithomologen $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$

Eine Strukturfamilie, die zwei der im vorigen Kapitel erwähnten Anionenpolyeder um die Bismutkationen — Oktaeder und einfach überkapptes trigonales Prisma — aufweist, ist die der Pavonite. In $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ [83] tritt auf der oktaedrisch umgebenen Bismutposition eine leichte Unter- oder Teilbesetzung auf, die durch eine Teilsubstitution von Schwefel und Chlor ladungsbalanciert werden könnte (s. 4.6). Diese Teilbesetzung ist bei den pavonithomologen Verbindungen meist ausgeprägter. Eine weitere Übereinstimmung mit $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ [83] ist die erwartete Eindimensionalität der Kupferionenleitfähigkeit. Sie sollte ausschließlich im Schichtpaket der einfach überkappten trigonalen Prismen auftreten und nicht im Oktaederverbund. Eine weitgreifende Erläuterung der Schichten ist bereits in der Einleitung erfolgt.

In den Systemen CuBiQBr ($Q = \text{S}, \text{Se}$) konnten zwei dieser pavonithomologen Verbindungen synthetisiert werden. Sie kristallisieren als flache, schwarze Nadeln, welche im Auflicht glänzen und aus hinsichtlich der Zielzusammensetzungen $\text{Cu}_{1,50}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$ ungefähr stöchiometrischen Schmelzen von BiBr_3 , Bi_2Q_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$) und CuBr dargestellt wurden.

$\text{Cu}_{1,49(6)}\text{Bi}_{2,646(1)}\text{S}_{3,42(2)}\text{Br}_{2,58(2)}$ und $\text{Cu}_{1,57(5)}\text{Bi}_{2,370(1)}\text{Se}_{2,68(2)}\text{Br}_{3,32(2)}$ gehören beide dem pseudo-ternären System $\text{CuBr}/\text{BiBr}_3/\text{Bi}_2\text{Q}_3$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) an und können im Rahmen der Nachweisgrenzen von Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. A5, A6) phasenrein dargestellt werden. Die Schmelzpunkte, welche mittels DSC-Messungen bestimmt wurden, liegen bei 708(5) K ($\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$) und 724(5) K ($\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$). Die ebenfalls pulverdiffraktometrisch untersuchten Rückstände der DSC-Messung deuten auf ein kongruentes Schmelzen hin, da ausschließlich die Ausgangsverbindungen erhalten wurden.

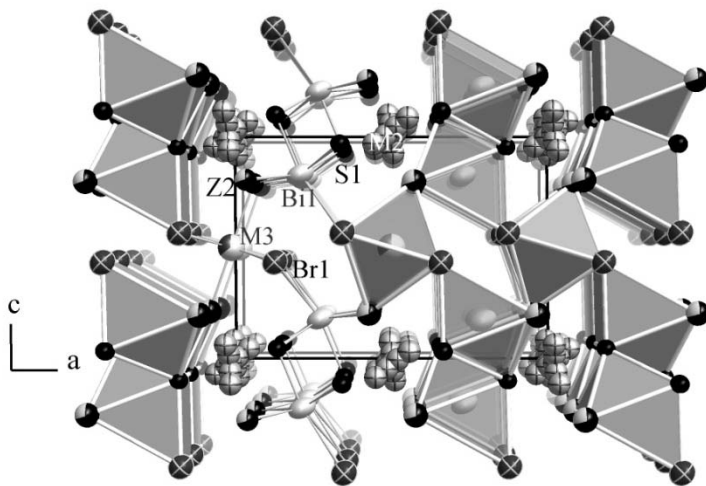


Abb. 4.22: Projektion der Kristallstruktur des ($N = 1$)-Pavonithomologen $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ entlang $[010]$.

Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Gitterparameter siehe Tabelle A21). Sie sind isostrukturell zu den Mitgliedern der Mischkristallreihe $\text{Ag}_{2x}\text{Bi}_{4-2x}\text{S}_{6-4x}\text{Br}_{4x}$ [30a]. Die Bi1-Atome sind durch drei Q -, zwei Br- und zwei gemischte Z-Atompositionen ($Z = Q, \text{Br}; Q = \text{S, Se}$) koordiniert (Abb. 4.22). Die einfach überkappten $[\text{Bi}Q_3\text{Br}_2Z_2]$ -Prismen teilen sich dabei Flächen und Kanten, um gepaarte Stränge ${}^1_\infty[\text{Bi}Q_{3/3}\text{Br}_{2/2}Z_{2/2}]$ entlang $[010]$ auszubilden. Während in den korrespondierenden Silberverbindungen die oktaedrische Position zwischen den Strängen mit Bismut- und Silberkationen mischbesetzt ist [30a-c], sind hier nur Kupfer(I)-Ionen in die zahlreichen oktaedrischen, tetraedrischen und trigonalen Lücken eingelagert.

Zwischen denen als A-Modulen bekannten Schichten, die sich parallel (001) anordnen, befinden sich die durch Bismut und Kupfer gemischtbesetzten Oktaederpositionen, welche in ihrer Gesamtheit als B-Module bezeichnet werden. Diese $[\text{MBr}_4Z_2]$ -Oktaeder teilen sich *trans*-Kanten zur Verknüpfung entlang $[010]$.

Da die einzelnen Pavonithomologen sich hauptsächlich in der Schichtdicke ihrer B-Module unterscheiden, ist die Anzahl N der senkrecht zu (001) gestapelten Oktaeder ein entscheidendes Charakteristikum [30c]. Bei konstantem N führt die gekoppelte Änderung des Bi/Cu- und Q/Br -Verhältnisses zu einer kontinuierlichen Reihe isostruktureller Verbindungen. Im Falle der hier erläuterten Verbindungen ist $N = 1$. Für die Silberverbindungen konnte eine allgemeine Summenformel $[\text{Bi}QX]_2[\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}Q_{2-2x}X_{2x-1}]_{N+1}$ formuliert werden, wobei $N \geq 0$ war und sich x zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 befand [30c].

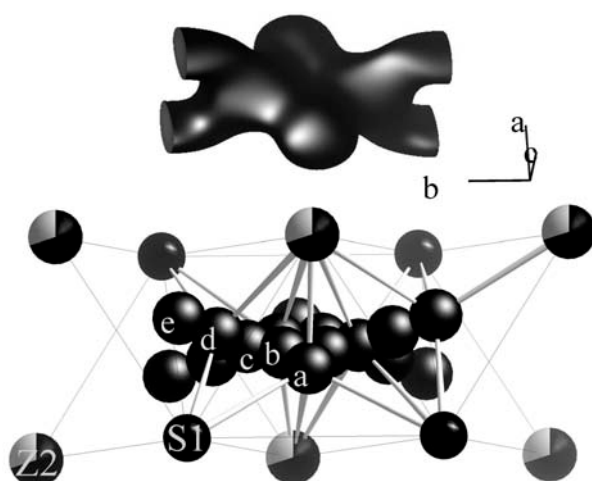


Abb. 4.23: Cu1-Verteilung (Splitpositionen) im Sulfidbromid und zugehörige JPDF bei einem Elektronendichte-Isolevel von $\eta = 0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

Somit konnten die einzelnen Verbindungen mit ihren Kennzahlen N und x durch das Symbol $^{(N; x)}P$ charakterisiert werden. Wenn die speziellen Chalko- und Halogene tiefgestellt hinzugefügt werden, definiert z.B. der Code $^{(2; 0,67)}P_{S,Cl}$ exakt eine Verbindung.

Bei den hier vorgestellten pavonithomologen Kupferverbindungen käme ein zusätzlicher Parameter — der Kupfergehalt im Modul A — hinzu, da die Besetzungssumme der Atompositionen um die oktaedrische Lücke von eins abweichen kann, wenn ein Abrücken von der kristallographischen Lage $2d$ auf die tetraedrischen oder trigonalen Umgebungen vonstatten geht. Im Falle des $Cu_{1,5}Bi_{2,64}S_{3,42}Br_{2,58}$ liegt die Besetzung dieser Position bei etwa 1,13; in $Cu_{1,57}Bi_{2,37}Se_{2,68}Br_{3,32}$ bei nur 0,94. Die entstehende über- oder unterzählige Ladung muss dann entweder durch die Mischbesetzung der Kationenposition $M3$ oder die der Anionenposition $Z2$ ausgeglichen werden. Somit ist die Formulierung einer allgemeinen Formel sehr komplex. Der Versuch ist allerdings im einleitenden Teil vollzogen worden.

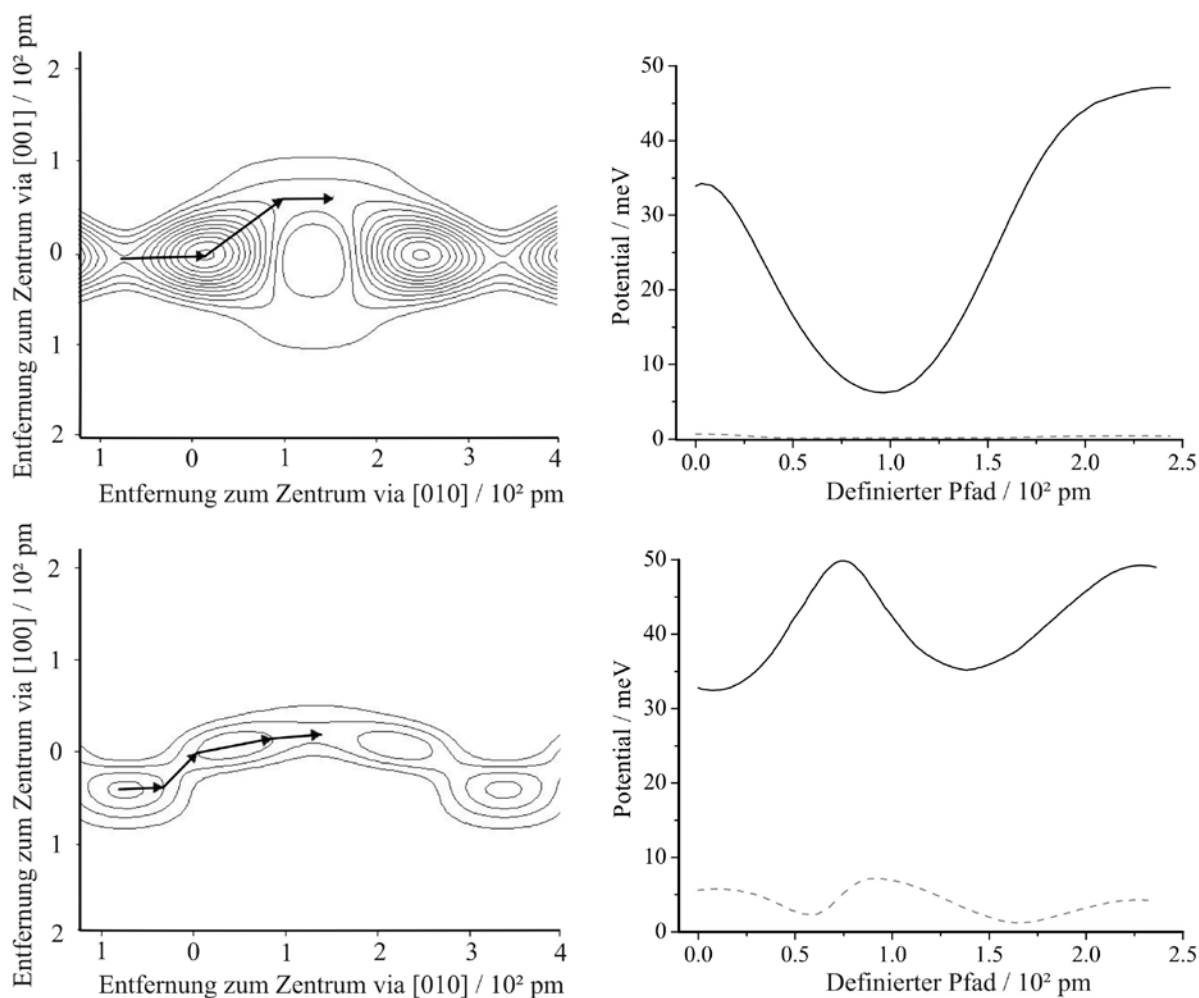


Abb. 4.24: Links: JPDF basierend auf einem anharmonisch (Tensor vierter Stufe) verfeinerten $Cu1$ -Atom in $\frac{1}{2}$; 0,18; 0. Schnitte in $x = 0,4924$ (oben) und $z = -0,0532$ (unten) mit Konturlinien in Intervallen von $0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$. Rechts: Potentiale entlang der definierten Pfade (solid) und Fehler abgeschätzt mittels Monte-Carlo-Methode (gestrichelt).

Die Modellierung des fehlgeordneten Cu1-Atoms im Sulfidbromid $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ kann entweder über Splitpositionen oder aber wiederum mittels JPDF erfolgen. Beide enthüllen einen durchgängigen Pfad entlang [010], welcher für die JPDF-Berechnung in Abbildung 4.24 visualisiert ist. Dieser könnte, wie in den bereits beschriebenen Verbindungen, für einen Kupfer(I)-Ionen-transport geeignet sein. Benutzt man die schon erwähnte Gleichung $V(x) = V_0 - kT \ln[\text{pdf}(x)]$ [3, 84], um die Pseudopotentialbarrieren für diesen abzuschätzen, werden sehr kleine Werte von etwa 47 meV erhalten (Abb. 4.24). Die tatsächlichen Barrieren können allerdings sehr viel größer sein [3]. Beispielsweise weist $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$, welcher als exzellenter Ionenleiter identifiziert wurde, Potentialbarrieren von 450 meV auf [85].

Die Analyse der Fehlordnung des Cu1-Atoms im $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$ zeigt nur lokale Bewegung um die oktaedrische Position und somit keinen durchgängigen Pfad durch den Kristall (Abb. A7).

Das Phononenglas-Elektronenkristall-Modell [54] führt zur Vermutung, dass die hohe Mobilität der Cu1-Atome im $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ auch zu guten thermoelektrischen Eigenschaften führen könnte. Hierzu wurden die benötigten physikalischen Parameter bestimmt. Die thermische Leitfähigkeit liegt mit $0,77 \text{ W (K m)}^{-1}$ sehr niedrig und somit in einem günstigen Bereich. Der Seebeck-Koeffizient von etwa $280 \mu\text{V K}^{-1}$ ist vergleichbar mit dem Thermoelektrikum $\text{AgPb}_m\text{Sn}_n\text{SbTe}_{2+m+n}$ ($160 \mu\text{V K}^{-1}$) [57]. Der Flaschenhals dieser Verbindungen bezüglich einer Verwendung als Thermoelektrikum ist die geringe elektrische Leitfähigkeit. Leitfähigkeitsmessungen an Presslingen beider Verbindungen zeigten halbleitendes Verhalten mit spezifischen Widerständen von etwa $23 \Omega \text{ m}^{-1}$. Daraus resultieren letztlich Gütewerte für ZT von $1,3 \cdot 10^{-6}$ bei Raumtemperatur; sechs Größenordnungen zu gering.

Pavonithomologe Verbindungen weisen wie angesprochen ein hohes Potential bezüglich der Variabilität ihrer Zusammensetzungen auf. Durch geringe Substitutionen wäre auch eine Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstands denkbar. Für sie spricht zusätzlich ihre chemische Stabilität. Die obere thermische Anwendbarkeit ist durch den Schmelzpunkt auf etwa 600 K begrenzt.

4.8 Die Netzwerkverbindungen $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$

Die Kristallstrukturen $\text{Cu}_{7,3(2)}\text{Bi}_{8,79(1)}\text{Se}_{13,6(1)}\text{Cl}_{6,4(1)}$ und $\text{Cu}_{8,7(7)}\text{Bi}_{7,02(2)}\text{Se}_{9,76(7)}\text{Br}_{10,24(7)}$ erinnern in Fragmenten an die pavonithomologen Verbindungen. Auch sie weisen oktaedrische und einfach-überkappt-trigonal-prismatische Koordinationsumgebungen um die Bismutkationen auf, allerdings in veränderter Konnektivität.

Die Synthese von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ gelang aus einem der Zusammensetzung der Zielverbindungen entsprechenden Gemenge der Edukte Cu, Se, Bi_2Se_3 sowie CuCl. Die Synthese von $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ war aus einem Gemenge der Edukte BiBr_3 , Bi_2Se_3 sowie CuBr möglich, deren molare Verhältnisse denen der Zielverbindung entsprach. Beide konnten als schwarze Nadeln und jeweils in Ausbeuten $> 50\%$ erhalten werden. Für beide Verbindungen ist eine allgemeine Summenformel $\text{Cu}_{6+x-y}\text{Bi}_{10-x}\text{Se}_{16-2x-y}\text{X}_{4+2x+y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) formulierbar, wobei $x, y \leq 6$ sein können.

Das Grundgerüst beider Verbindungen wird durch Fünferstränge der genannten Bismut-Anionen-Polyeder aufgebaut (Abb. 4.25). Dabei schließen einfach überkappte trigonale Prismen drei Oktaeder ein. Im Bereich der Oktaeder ist eine Mischbesetzung mit Kupferatomen zu beobachten. Sie findet allerdings nicht wie bei den Pavonithomologen (Kap. 4.7) direkt auf dem Oktaederplatz statt, sondern die Kupferatome rücken in eine trigonale Fläche des Oktaeders. Dieses Verhalten wurde bereits für die Verbindungen Cuprobismutit [23], Hoderushit [24], die Pavonithomologen $\text{Cu}_{1,77}\text{Bi}_{4,57}\text{S}_8$ [31] und $\text{Cu}_{2,93}\text{Bi}_{4,79}\text{S}_9$ [32], sowie für Cu_9BiS_6 [33] gefunden. Dabei treten Beugungsbilder mit und ohne Überstrukturreflexe auf, die nur bei den beiden letztgenannten Verbindungen interpretiert wurden. Für die beiden hier beschriebenen Verbindungen konnten keine Überstrukturreflexe beobachtet werden.

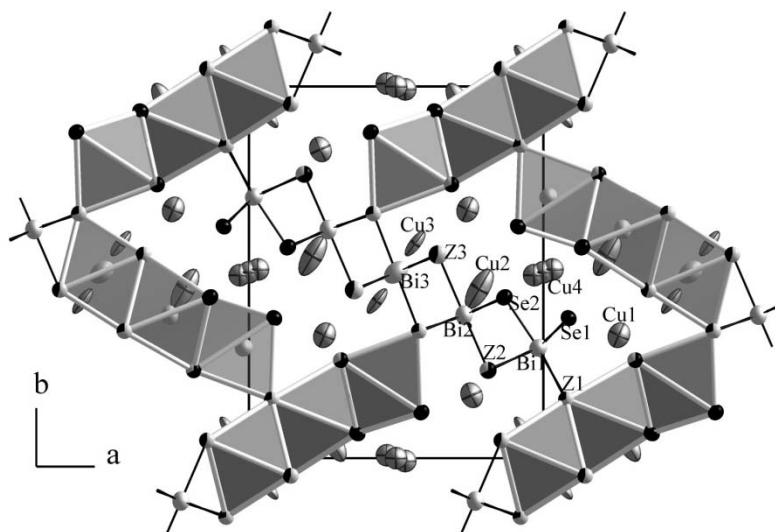


Abb. 4.25: Projektion der Kristallstruktur des $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ entlang $[001]$.

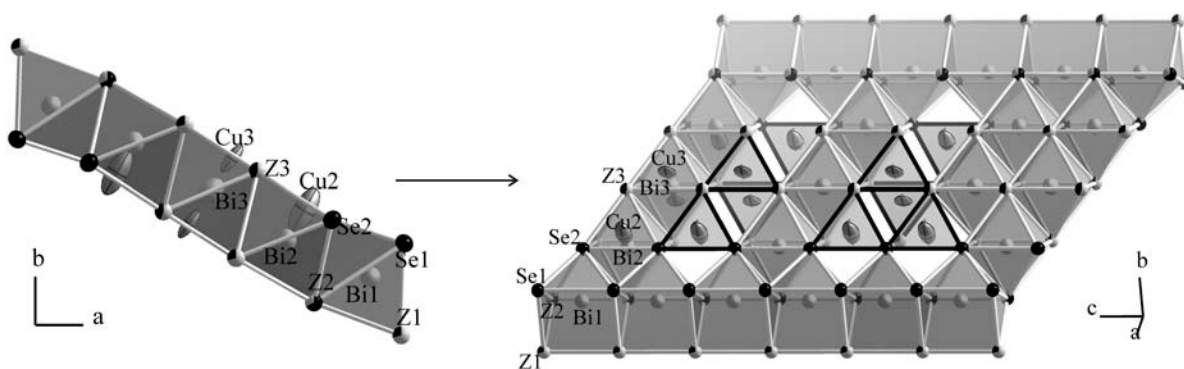


Abb. 4.26: Verknüpfung der Polyeder des $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ entlang $[001]$; im rechten Bild erst in Überlagerung der Positionen, dann in möglicher Ausordnung dargestellt.

Dies führt zu der Vermutung, dass keine Ausordnung der Atome in Kupfer- und Bismutcluster vollzogen ist. Über den Grund der unterschiedlichen Besetzung — einerseits auf der oktaedrischen Position, andererseits abgerückt davon — zwischen unterschiedlichen Pavoniten und auch den hier vorgestellten Verbindungen, kann nur gemutmaßt werden. Die Mischbesetzung allerdings ist sehr wahrscheinlich durch den geringeren Raum zum gegenseitigen Ausweichen der Bismutatome innerhalb der Oktaeder bedingt.

Das lässt sich anhand der in Abbildung 4.26 angedeuteten Kantenverknüpfung von Oktaedern und einfach überkappten trigonalen Prismen entlang $[001]$ leicht erkennen. In beiden treten Abstände zwischen den Bismutatomen entsprechend der Gitterkonstante c , also 406,2(1) pm im Falle von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und 407,1(2) pm bei der Verbindung $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ auf. Dies ist für Bismutatome ohne bindende Wechselwirkungen kein favorisierter Abstand, und es könnte zum gegenseitigen Ausweichen führen, das sich in vergrößerten thermischen Ellipsoiden senkrecht zu $[001]$ manifestieren sollte. In Abbildung 4.25 ist dies leidlich zu erkennen. Betrachtet man allerdings Abbildung 4.22, kann man diese Vergrößerung innerhalb der einfach überkappten trigonalen Prismen des Pavonithomologen wiederfinden.

Die Polyedernetzwerke sind aus Fünfersträngen ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_5\text{S}_{4/2}\text{S}_{4/3}(\text{Z})_{8/5}(\text{Z})_{4/3}]^{3,03-}$ im Fall von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und ${}^1_{\infty}[\text{Bi}_5\text{S}_{4/2}\text{S}_{4/3}(\text{Z})_{8/5}(\text{Z})_{4/3}]^{2,86-}$ für $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ aufgebaut, die in Richtung $[001]$ über die Basisflächen der Prismen und entweder über *trans*-verknüpfte Oktaederkanten oder abwechselnd durch Eckenverknüpfung mit Dreiecken verbunden sind (Abb. 4.26). Die weitere Kondensation zum Raumnetzwerk wird ausschließlich über die Z1-Positionen erreicht, die hier μ_5 -verbrückend wirken.

Auch in diesen beiden Verbindungen lässt sich neben einem gut lokalisierten Kupfer(I)-Ion Cu1 noch ein auf drei ($\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$) bzw. zwei Positionen

($\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$) fehlgeordnetes Kupfer(I)-Ion Cu_4 finden. Die Beschreibung seiner Positionen mittels isotroper Temperaturfaktoren lässt zwar die Präferenz der Fehlordnung entlang [001] vor allem im Falle des $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ erkennen (Abb. 4.27), es werden aber keine durchgängigen Pfade erwartet. Die JPDF-Analyse für $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ bestätigt diese Vorhersage. Für $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ kann mithilfe der JPDF dennoch ein durchgängiger Pfad gefunden werden, wenn ein Isolevel leicht unter dem üblichen von $0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$ verwendet wird (Abb. 4.27). Die mögliche Ionenleitung in dieser Verbindung liegt somit aufgrund der Durchgängigkeit des kristallographisch ermittelten Pfades auf der Hand, wird aber wahrscheinlich nicht an die Werte für schnelle Ionenleiter wie $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ [44] heranreichen. Auch bei diesen Verbindungen könnten Teilsubstitutionen der Halogene von Erfolg gekrönt sein, da sowohl das Chlorid als auch das Bromid isostrukturell vorliegen. Möglicherweise können dabei bessere Kupferionenbeweglichkeiten erzielt werden; die Eindimensionalität allerdings bleibt und schränkt die Verwendbarkeit als Elektrodenmaterial ein.

Bei beiden Verbindungen war die Berechnung von Potentialbarrieren für die Kupferionenbeweglichkeit möglich (Abb. 4.28). Für $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ sind realistische Werte bestimmt worden, die nicht auf ein Pseudopotential deuten. Jenes wird wahrscheinlich für $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ erhalten [3].

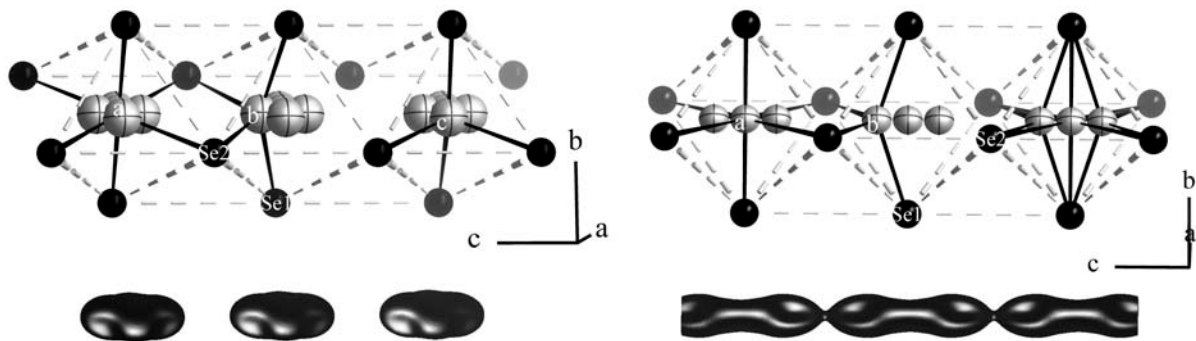


Abb. 4.27: Links: $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$; rechts: $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$; oben: Cu_4 -Positionen mit isotrop verfeinerten Auslenkungsparametern; unten: JPDF jeweils einer Position unter Verwendung Tensoren dritter Stufe mit einem Elektronendichte-Isolevel von $\eta = 0,05 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

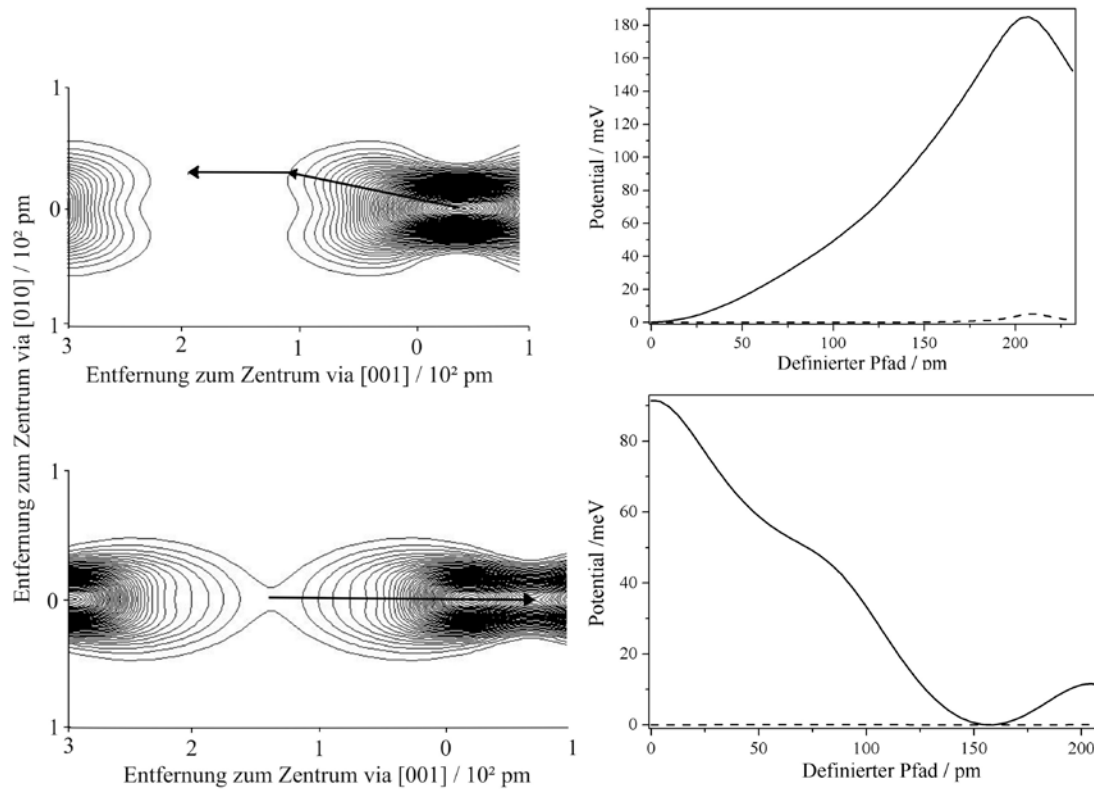


Abb. 4.28: Oben: Definierende Pfade, resultierende Potentiale und Fehler der JPDF des Cu4' in $\text{Cu}_{7.3}\text{Bi}_{8.79}\text{Se}_{13.6}\text{Cl}_{6.4}$; unten: Definierende Pfade, resultierende Potentiale und Fehler der JPDF des Cu4' in $\text{Cu}_{8.7}\text{Bi}_{7.02}\text{Se}_{9.76}\text{Br}_{10.24}$. Die Höhenlinien der Elektronendichtekarte sind alle $0,05 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$ gezeigt.

Ob die berechneten Potentiale allerdings den tatsächlichen entsprechen, kann nur mittels Leitfähigkeitsmessungen eruiert und möglicherweise verifiziert werden. Mit derselben Methode berechnete Potentiale des $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ von etwa 450 meV für eindimensionale Kupfer(I)-Ionenleitfähigkeit stimmen sehr gut mit den aus Impedanzspektren ermittelten von etwa 370 meV überein [85].

4.9 Lokale Fehlordnung in $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$

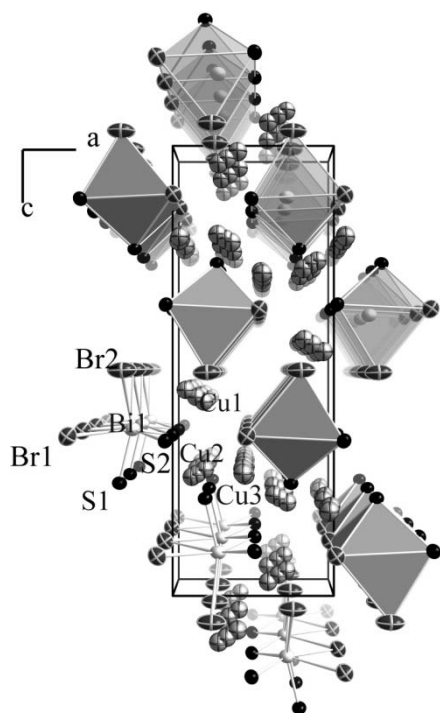


Abb. 4.29: Projektion der Kristallstruktur des $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$ entlang [010].

Eine weitere Verbindung, bei der eine Potentialberechnung sinnvoll erscheint, da sich die Kupferatome über mehrere Positionen verteilen, ist $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$.

Diese Verbindung kristallisiert ebenfalls in Form schwarzer Nadeln aus einer Schmelze aus Bi_2S_3 , CuBr , Cu und S im Verhältnis entsprechend der Zielverbindung aus. Die durchgeführte Röntgenpulverdiffraktion zeigt ein phasenreines Produkt (Abb. A8), welches zudem inert gegenüber Luft und organischen Lösungsmitteln ist und bei 638(5) K kongruent schmilzt. $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit den Gitterkonstanten $a = 804,50(6)$ pm, $b = 393,27(3)$ pm und $c = 2253,2(2)$ pm.

Das Bismutkation wird dabei von vier Bromid- und drei Sulfidanionen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas umgeben (Abb. 4.29). Durch Flächenkondensation der Basen der Prismen entstehen Einfachstränge ${}_{\infty}[\text{BiS}_{1/1}\text{S}_{2/2}\text{Br}_{4/2}]^{3-}$, die parallel [010] verlaufen.

Zwischen den Strängen sind Kupfer(I)-Ionen eingelagert, die sich in trigonalen oder tetraedrischen Lücken befinden. Die drei Kupfer(I)-Ionen pro Formeleinheit sind jeweils über mehrere benachbarte Lagen verteilt. Die in Summe vollbesetzten Kupferpositionen und Abstände größer als 240 pm zwischen diesen lassen einen Massentransport eher unwahrscheinlich erscheinen. Nichtsdestotrotz ist eine Potentialbarriere aus den Strukturdaten berechenbar. Sie liegt für das Cu3' -Atom bei etwa 350 meV (Abb. 4.30) und damit in einem Bereich der auch für $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ oder $\text{Ag}_{10}\text{Te}_4\text{Br}_3$ [85] gefunden wurde. Durch partielle Substitution der Chalkogene durch Halogene ist eventuell eine Kupferunterbesetzung auf Cu3' möglich, was wiederum eine Kupferionenleitfähigkeit ermöglichen könnte.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Besetzung der Splitpositionen und somit auch die lokale Beweglichkeit stark durch die benachbarten Lagen beeinflusst werden. Die Mechanismen des strukturellen Informationsaustausches sind einerseits die Abstoßung zwischen Kationen und andererseits die Bindung zu gemeinsamen Anionen. Dies kann wie

folgt nachvollzogen werden: Durch die kurzen Abstände zwischen Cu2a und Cu3b (242 pm) sowie Cu2c und Cu3b (244 pm) kann bei einer Besetzung der Lagen Cu2a oder Cu2c (Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten: $38 \pm 2 \%$) keine benachbarte Cu3b-Lage besetzt sein ($76 \pm 1 \%$ ige Wahrscheinlichkeit für die Alternativen Cu3a und Cu3c). Andersherum bedingt eine Besetzung der Cu3b-Lage ($24 \pm 1 \%$ ige Wahrscheinlichkeit) die gleichzeitige Besetzung der Cu2b-Position (Wahrscheinlichkeit $62 \% > 48 \%$). Die Atome Br1 und S2 reagieren sehr sensitiv auf die Besetzung der Cu2- und Cu3-Lagen und binden gleichzeitig an Cu1. Da die Anzahl der möglichen Konstellationen eher hoch ist, gestaltet sich in diesem Fall die Korrelation zwischen den Besetzungen nicht einfach.

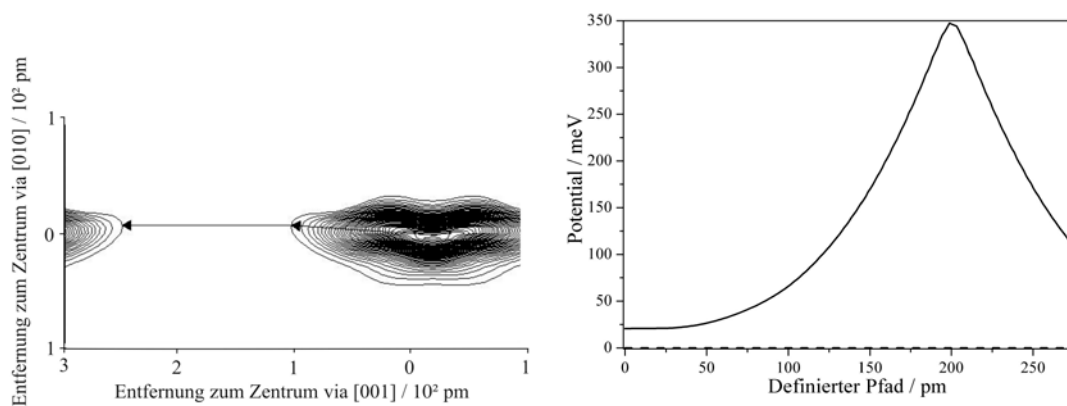


Abb. 4.30: Links: JPDF-Analyse des Cu3'-Atoms und definierender Pfad mit Höhenlinien alle $0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$; rechts: Resultierendes Potential (solid) und Fehler (gestrichelt) entlang des Pfades.

4.10 Kupferkontakte und Diselenidhanteln in $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$

$\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ ($x = 0; 0,125$) konnte aus Schmelzreaktionen von Bi_2Se_3 , CuI , Cu und Se im stöchiometrischen Verhältnis der Zielverbindung ($x = 0$) dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ mit $a = 959,32(3)$ pm, $b = 412,38(9)$ pm und $c = 2271,6(2)$ pm als schwarze Nadeln aus, welche sich bei 635 K peritektisch zersetzen.

$\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ besitzt auf den ersten Blick einen ganz ähnlichen Aufbau wie $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$ (Abb. 4.29 vs. 4.31). Rechnet man die Iodatome zur Koordinationssphäre der Bismutatome, bilden sich auch hier unendliche, separierte Stränge aus einfach überkappten trigonalen Prismen entlang $[010]$ aus. Dazwischen befinden sich auch hier Kupferatome. Ein großer Unterschied stellt die Diselenidhantel dar, welche Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.32) und im Weiteren noch diskutiert wird.

Weitere Beachtung sollen die kurzen Abstände zwischen den Kupferatomen erhalten, da diese sehr nah am Kupferabstand im Element liegen, und somit eine Verifizierung ihrer Plausibilität vonnöten ist.

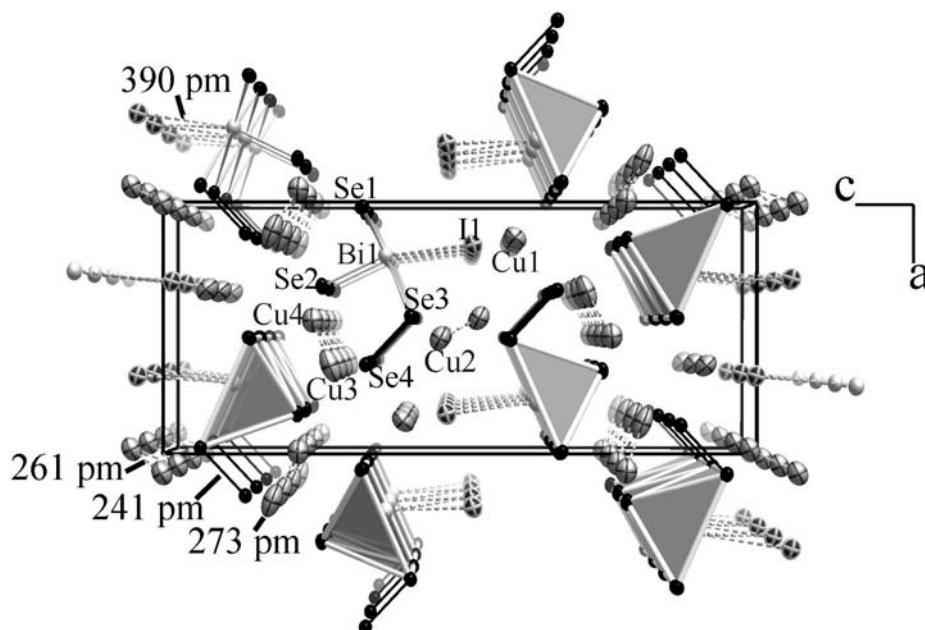


Abb. 4.31: Projektion der Kristallstruktur des $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ entlang $[010]$.

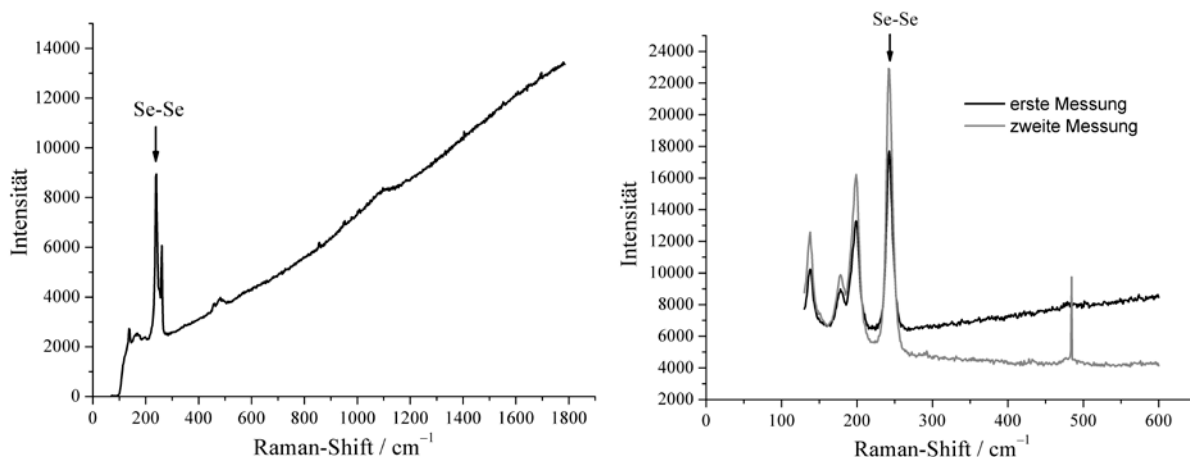


Abb. 4.32: Links: Raman-Spektrum des ersten Einkristalls von $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$; rechts: Raman-Spektren eines weiteren Einkristalls von $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$.

Am ersten auf dem Einkristalldiffraktometer gemessenen Kristall der Verbindung $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ wurde auch die erste Raman-Messung durchgeführt (Abb. 4.32, links). Sie deutet auf zwei unterschiedliche Diselenidhanteln, da das erwartete Signal aufgespalten ist. Das deckt sich mit der Überlegung, dass eventuell ein Diselenidradikal Se_2^- in der Struktur vorliegt, das die Unterbesetzung auf der Lage ladungskompensieren könnte. Zur Überprüfung dessen wurde eine ESR-Messung durchgeführt. Sie enthält keine Anhaltspunkte für das theoretisch im X-Band auftretende Radikal [86]. Da kein Signal im X-Band gefunden wurde, kann man paramagnetisches Verhalten der untersuchten Substanz ebenfalls ausschließen, was bei einem kleinen Cu^{2+} -Anteil auf den Cu^+ -Positionen zu erwarten wäre. Die untersuchte ESR-Probe wurde allerdings einem anderen Ansatz entnommen. Ein aus diesem Ansatz auf dem Einkristalldiffraktometer gemessener und anschließend Raman-spektroskopisch untersuchter Kristall, zeigte weder eine Unterbesetzung der Cu2-Lage (Tab. A34), noch ein aufgespaltenes Signal der Se–Se-Schwingung (Abb. 4.32 rechts). Somit ließ sich zwar das vermutete Radikal nicht bestätigen, allerdings konnte eine Phasenbreite der Zusammensetzung festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der erste untersuchte Kristall möglicherweise doch eine Diselenidradikal aufwies, das bei leicht veränderter Zusammensetzung nicht vorhanden ist.

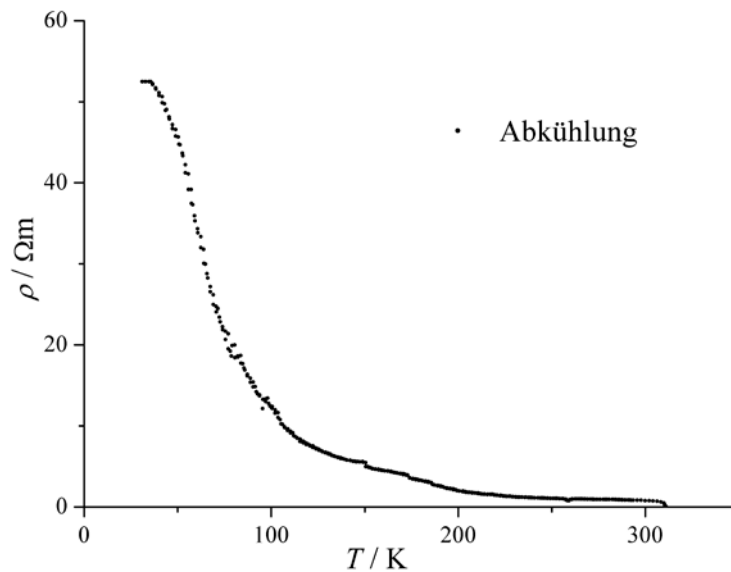


Abb. 4.33: Leitfähigkeitsmessung an einem Einkristall von $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ entlang [010].

Trotz der kurzen Abstände von 263 pm und 271 pm zwischen den Kupferatomen entlang [010] konnte bei Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen in dieser Richtung kein metallisches, sondern halbleitendes Verhalten beobachtet werden (Abb. 4.33). Dass aber die kurzen Abstände bei erhöhten Temperaturen zu einer merklichen ionischen Leitfähigkeit führen könnten, wurde schon für die Verbindung $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{Se}_9$ [28] vermutet. Diese Verbindung weist neben kurzen Cu–Cu-Abständen (263,4 pm) auch Diselenidhanteln auf. Somit ist das hier beobachtete Auftreten beider Charakteristika nichts Ungewöhnliches.

Um die zu erwartenden Potentialbarrieren abzuschätzen, kann wiederum die JPDF berechnet werden (Abb. 4.34). Für den Kristall mit Unterbesetzung auf der Cu2-Lage werden für den Cu2-Pfad Werte von etwa 1,21 eV und für den Cu3–Cu4-Pfad Werte von etwa 1,26 eV erhalten. Beide Potentiale sind in der vollbesetzten Verbindung kleiner (0,74 eV für Cu2 und 1,05 eV für Cu3–Cu4).

Hieraus ist ersichtlich, dass diese Verbindungen, unabhängig ob voll- oder teilbesetzt, nur bei erhöhten Temperaturen relevante Kupferionenleitfähigkeit zeigen werden.

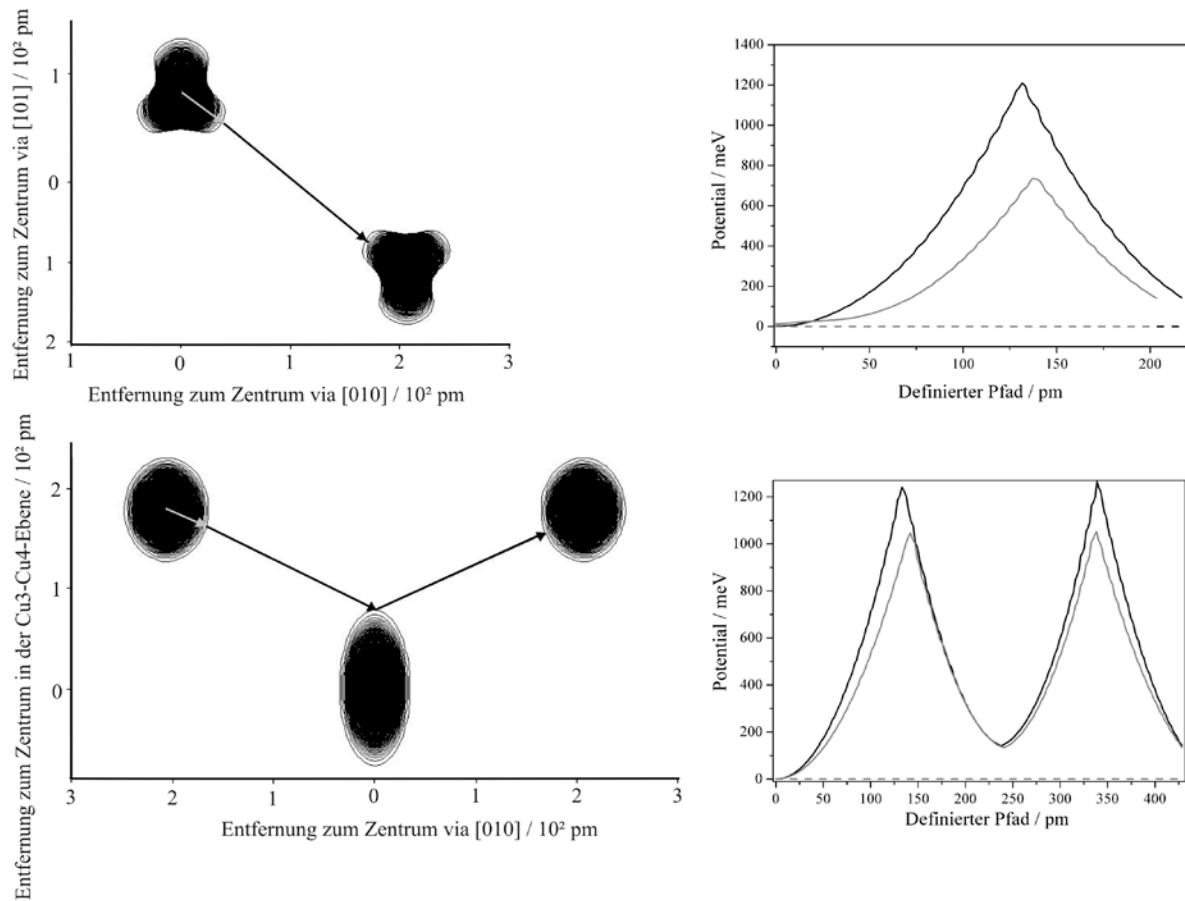


Abb. 4.34: Potentialberechnung auf den Pfaden der Cu2-Atome (oben) und der Cu3- und Cu4-Atome (unten). Graue Linien zeigen jeweils die Berechnungen der vollbesetzten Verbindung, schwarze die der unterbesetzten. Die Fehler sind gestrichelt dargestellt. Die Konturlinien sind alle $0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$ gezeigt.

4.11 $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ — Bismuthanteln in verschiedenen Orientierungen

Die letzte in dieser Promotionsschrift erläuterte Struktur ist die des $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$. Sie nimmt dahingehend eine Sonderstellung ein, da bei ihr nicht die Fehlordnung der Kupferionen im Vordergrund steht, sondern die Komplexität des Beugungsbildes sowie die daraus resultierenden kristallographischen Konsequenzen.

Die Verbindung kristallisiert, wie viele zuvor beschriebene, aus einem der Zusammensetzung der Zielverbindung entsprechenden Gemenge der Edukte Cu, Bi_2S_3 sowie CuBr als schwarze Nadeln aus. Sie ist ebenfalls luftstabil und durch verdünnte Säuren zersetzbar. Röntgenpulverdiffraktogramme, welche von einem Querschnitt des Ansatzes angefertigt wurden, lassen auf eine nahezu 100%ige Ausbeute (Abb. A9) schließen. Eine ICP-OES-Analyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ (Tab. A39).

Aus den Diffraktometerdaten wurden Schnitte des reziproken Raumes simuliert. Diese zeigten neben scharfen Bragg-Reflexen auch diffuse Streifen entlang c^* , welche auf eine fehlgeordnete Überstruktur hinweisen. Die Bragg-Reflexe lassen sich mit einer orthorhombischen Subzelle mit $a = 389,12(6)$ pm, $b = 802,3(2)$ pm und $c = 2966,8(5)$ pm indizieren. Die Reflexbedingungen deuten auf die Raumgruppen $Pmcb$ oder $P2cb$. Die diffusen Streifen befinden sich bezüglich dieser Subzelle in Höhe $h/2$ und gleichzeitig $k/2$.

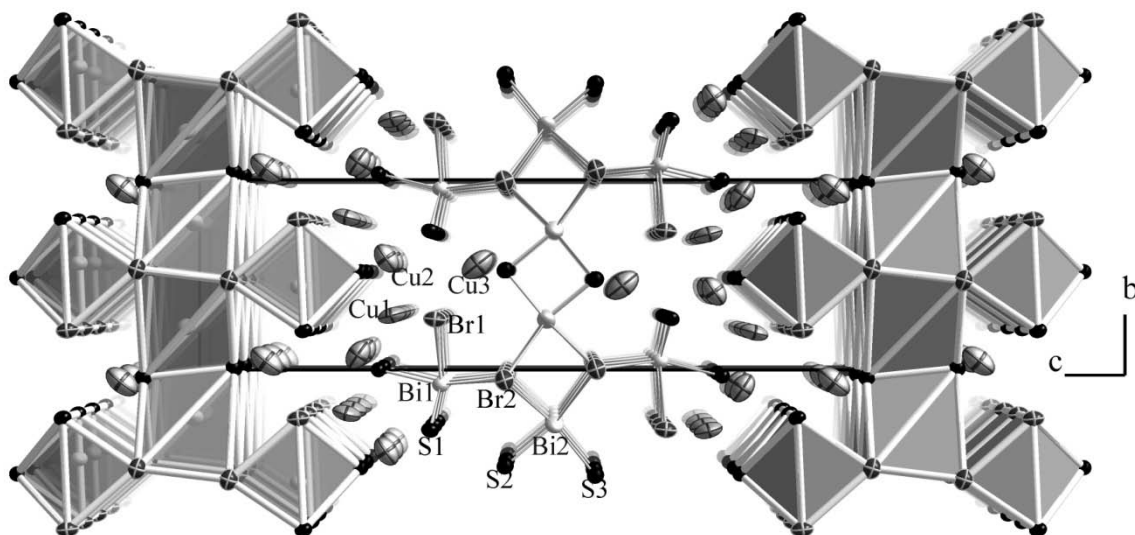


Abb. 4.35: Projektion der Subzelle der Kristallstruktur des $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ entlang $[100]$.

Die Projektion der Kristallstruktur in Abbildung 4.35 zeigt das Bromido-Thio-Bismutat-Netzwerk. Auch bei dieser Verbindung weisen die darin eingelagerten Kupfer(I)-

Ionen eine lokale Beweglichkeit auf, welche an den großen Schwingungsellipsoiden erkennbar ist.

Die KruX der Struktur ist allerdings die Schicht der verzerrten trigonalen Prismen. Ihnen innewohnend sind die Bi2-Positionen, welche nur halbbesetzt werden können, da sie innerhalb der Prismen einen Abstand von etwa 83 pm aufweisen. In der azentrosymmetrischen Raumgruppe $P2cb$ können diese Positionen getrennt werden. Es ergibt sich allerdings ebenfalls eine Besetzung von etwa 50 % jeder Lage (Inversionszwilling).

Mittels einer Bindungslänge-Bindungsstärke-Analyse [72] konnte die Valenz der Bi2-Ionen zu zwei bestimmt werden. Dies führt zu einer kovalenten Einfachbindung zwischen zwei Bismutkationen, welche in Abbildung 4.36 dargestellt sind.

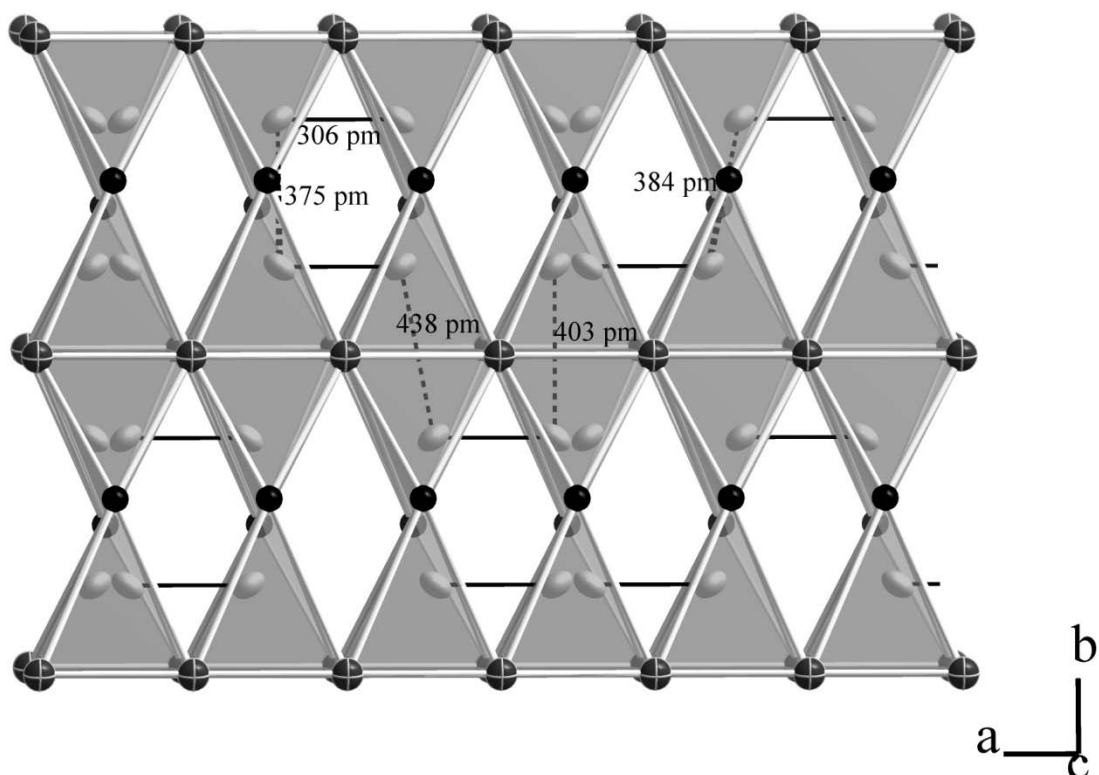


Abb. 4.36: Bi2-Koordination durch die Anionen. Von links nach rechts: Überlagerung beider Bismutpositionen; mögliche Ausordnung in Hanteln, welche aber gleichorientierte Hanteln bei kantenverknüpften Prismen aufweisen; wieder überlagerte Positionen; mögliche Hantelausordnung mit unterschiedlichen Orientierung der Hanteln in kantenverknüpften Prismen.

Mit etwa 306 pm liegt diese Bindung im Bereich von Bi_2^{4+} im $\text{Ag}_3\text{Bi}_{14}\text{Br}_{21}$ (299 pm) [87], der Bismutchalkogenometallate $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{X}_8$ mit $M = \text{Al}, \text{Ga}$ und $X = \text{S}, \text{Se}$ (313 pm bis 315 pm) [88] oder $\text{Bi}_3\text{In}_4\text{S}_{10}$ (305 pm) [89]. Sie konnte auch Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden, da der Wert der Valenzschwingung mit 112 cm^{-1} im Bereich der Bismutchalkogenometallate liegt (102 cm^{-1} bis 108 cm^{-1}) [88]. Ein letzter Hinweis auf die

Bismuthantel stellt neben der sehr ähnlichen Koordination im Vergleich zu der in $\text{Ag}_3\text{Bi}_{14}\text{Br}_{21}$ [87] die Notwendigkeit der Ausbildung dieser Hanteln aufgrund der Elektroneutralitätsforderung dar.

Die Abfolge der Hanteln ist nun von entscheidender Bedeutung, um die möglichen Bismutschichten zu formulieren. Mit Blick auf Abbildung 4.35 scheint kein Informationstransfer zwischen den parallel (001) gestapelten Bi-Schichten möglich zu sein, da der Abstand zueinander zu groß ist. Dementsprechend kann man von einer Fehlordnung der Hanteln in den aufeinanderfolgenden Bismutschichten entlang [001] ausgehen.

Um nun ein geeignetes Modell zu schaffen, welches durch das Programm DIFFAX [73] in eine Simulation des reziproken Raumes umgewandelt werden kann, muss eine Eingrenzung der möglichen Schichten erfolgen. Dazu sind in Abbildung 4.36 die Abstände zwischen den Bismutkationen verschiedener Hanteln dargestellt. Einerseits scheint der Unterschied zwischen der Besetzung zweier Hanteln in flächenverknüpften Tetraedern auf gleicher (403 pm) oder unterschiedlicher Position (438 pm) bezüglich der x -Koordinate unerheblich zu sein. Andererseits wird bei kantenverknüpften Prismen bevorzugt die andere Position besetzt werden ($384 \text{ pm} > 375 \text{ pm}$), um Wechselwirkungen zwischen den Bismutkationen (Valenz = 2) zu minimieren.

Da die diffusen Streifen bezüglich der Subzelle im reziproken Raum auf $h_{\text{neu}} = h_{\text{sub}} + \frac{1}{2}a_{\text{sub}}^*$ und $k_{\text{neu}} = k_{\text{sub}} + \frac{1}{2}b_{\text{sub}}^*$ liegen (Abb. 4.37), muss zur Festlegung der möglichen Schichten eine Vervierfachung der Zelle zu $a = 2 \times 389,12(6) \text{ pm}$, $b = 2 \times 802,3(2) \text{ pm}$ und $c = 2966,8(5) \text{ pm}$ erfolgen.

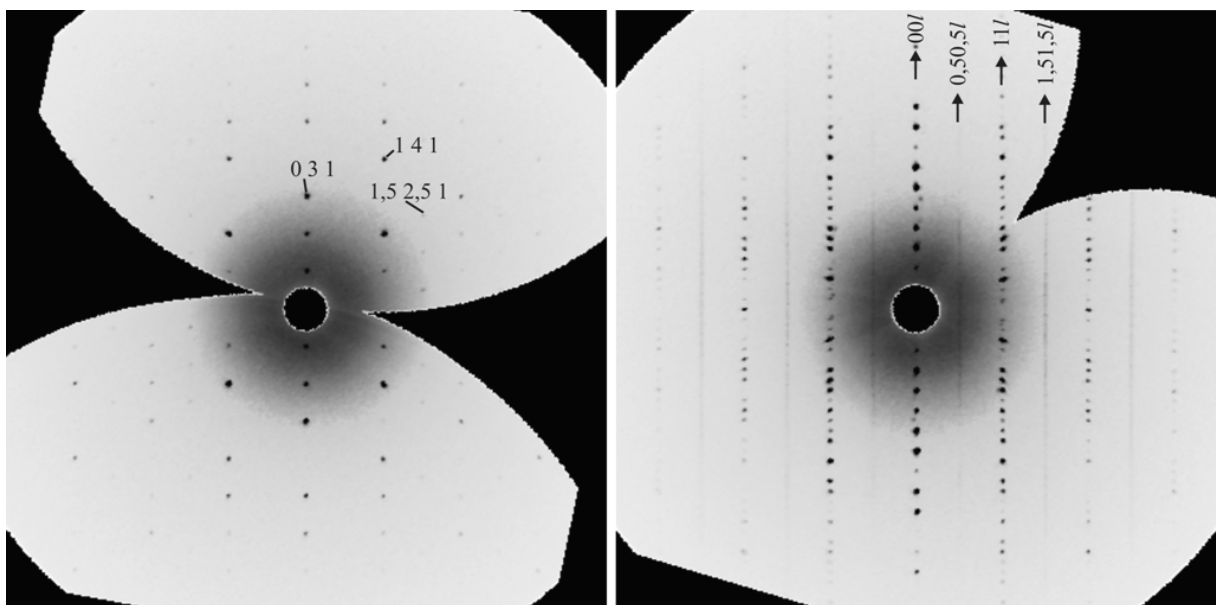


Abb. 4.37: Links: $hk1$ -Schicht der Subzelle; rechts: hhl -Schicht der Subzelle.

Die Projektion einer Schicht mit allen Kombinationsmöglichkeiten innerhalb der neuen Elementarzelle entlang [001] ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Hier ergibt sich nun eine weitere Überlegung. Da die Bismutschichten zwei Mal in der kleinen und großen Elementarzelle (Abb. 4.35; $z \approx 0$ und $\frac{1}{2}$) auftreten, müssen Gesamtschichten formuliert werden, die auch beide beinhalten.

Als erstes sollte man sich alle sinnvollen Möglichkeiten herausuchen. Die vier in Abbildung 4.38 dargestellten Hantelabfolgen einer Schicht erfüllen diesen Sachverhalt, denn sie weisen weder in der Mitte der Elementarzelle den Bi–Bi-Abstand von 375 pm auf, noch ist die gleiche Hantelorientierung bei Stapelung der neuen Elementarzellen entlang [010] vorhanden. Da aber die mittig dargestellten Schichten bei Stapelung selbiger keine diffusen Streifen in Höhe $h/2$ und gleichzeitig $k/2$ der Subzelle sondern nur auf $h/2$ zeigen würden, können sie ausgeschlossen werden, da dies im Beugungsbild nicht beobachtet wurde.

Nun ergeben sich aber durch die Notwendigkeit der Formulierung einer zweiten Bismutschicht in der Elementarzelle 4 (2^2) Kombinationen aus diesen zwei Möglichkeiten, da wie oben erwähnt kein Informationstransfer zwischen den Bismutschichten besteht (Abb. 4.35). Hieraus wird die Vervierfachung der Elementarzelle ersichtlich, da jedwede Elementarzellen mit llrr- oder rrlr-Kombinationen sowohl eine a - als auch eine b -Verdopplung bedingen.

Die vier Kombinationen können zu zwei reduziert werden, wenn man eine Verschiebung in a - und/oder b -Richtung zulässt (Abb. A10).

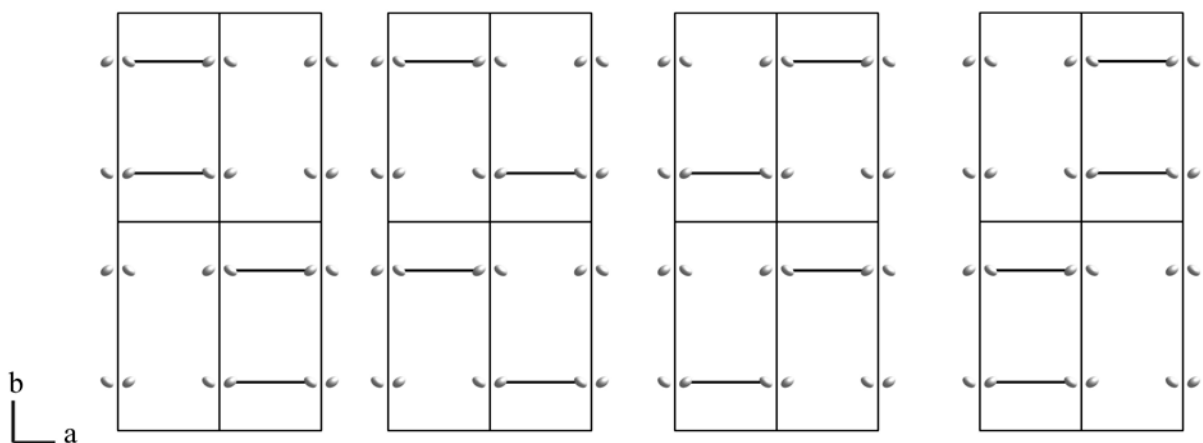


Abb. 4.38: Die vier möglichen Hantelorientierungen einer Bi-Schicht innerhalb der trigonalen Prismen. Links: linkslinksrechtsrechts (llrr); mittig links: (lrlr); mittig rechts: (rllr); rechts: (rrll).

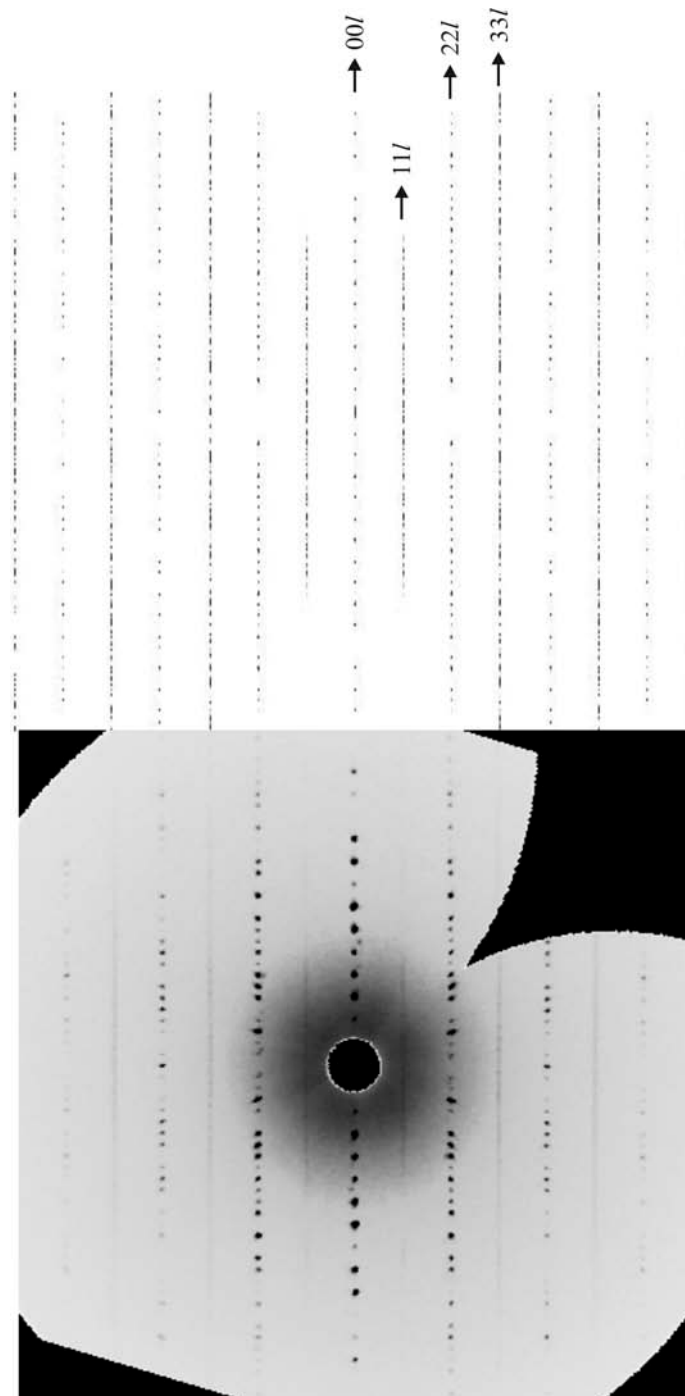


Abb. 4.39: *hhl*-Schichten der vervierfachen Elementarzelle: Oben: Berechnet für die vier möglichen Bi-Schichten; unten: Berechnet aus gemessenen Daten.

Wählt man gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den 4 möglichen Schichten, werden in der *hhl*-Schicht diffuse Streifen parallel $00l$ erhalten. Diese sprechen im Verlauf und in der Ausbildung von Maxima für eine recht gute Anpassung an die gemessenen Daten. Ob die Schichtfehlordnung tatsächlich der Modellierung entspricht, kann aber nur durch die Auswertung hochauflösender Transmissionselektronenspektroskopieaufnahmen entschieden werden. Dazu müssen Proben vorliegen, welche durchstrahlt werden können und

keine oder wenige Überlagerungen der einzelnen Hantelschichten entlang [001] aufweisen. Diese können beispielsweise mittels FIB-Schnitten hergestellt und nach einer Vorauswahl von Proben, welche die richtige Zonenachse zeigen, transmissionselektronenmikroskopisch untersucht werden. Dies konnte bis zum Abschluss dieser Arbeit noch nicht bewerkstelligt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Systeme $\text{CuBi}QX$ ($Q = \text{S}, \text{Se}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) konnten um zahlreiche Verbindungen erweitert werden. Den meisten dieser Materialien ist ein rigides Netzwerk der Anionenpolyeder um die Bismutkationen gemein. Der Majorität der Verbindungen ist außerdem zumindest eine lokale Beweglichkeit der Kupfer(I)-Ionen immanent. Diese konnte sowohl mittels isotroper Verfeinerungen als auch durch harmonisch und anharmonisch verfeinerte und mittels JPDF zusammengefasste Elektronendichten nachgewiesen werden. Hieraus waren Berechnungen der Potentiale, der Potentialbarrieren und deren Fehler möglich.

Für $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ konnte sowohl die elektronische wie ionische Leitfähigkeit anhand von Einkristallen und Pulverpresslingen bestimmt werden. Sie unterstreichen die aus der Kristallstrukturbestimmung resultierende, vermutete bevorzugt eindimensionale ionische Leitfähigkeit. Die Einflussgrößen der Qualifizierung als Thermoelektrikum konnten für diese Substanz ebenfalls bestimmt werden. Dabei zeigt die thermische Leitfähigkeit sehr gute und der Seebeck-Koeffizient akzeptable Werte. Die elektrische Leitfähigkeit scheint der Flaschenhals für aussichtsreiche thermoelektrische Gütezahlen zu sein.

Bei den Verbindungen $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ wurde der Versuch unternommen, die elektrische Leitfähigkeit durch Teilsubstitution der Halogene zu optimieren. Für eine dieser Verbindungen wurden wiederum akzeptable Werte des Seebeck-Koeffizienten und sehr gute der Wärmeleitfähigkeit erhalten. Die elektronische Leitfähigkeit ließ sich im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung um nahezu zwei Größenordnung verbessern. Die resultierende Gütezahl ist allerdings immer noch um etwa vier Magnituden zu gering.

Eine andere Möglichkeit der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist die Teil- oder vollständige Substitution des Chalkogens. Versuche dazu resultierten in den Verbindungen $\text{Cu}_{8-y}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{7-x}\text{Br}_x$ und führten somit nicht zur angestrebten Kristallstruktur. Diese Verbindungen weisen einen ähnlichen Aufbau des rigiden Gerüsts des Chalkogenido-Halogenido-Bismutats auf, welche über Diselenidhanteln verknüpft werden. Die Beweglichkeit der Kupferionen erscheint allerdings sehr eingeschränkt.

Ein aussichtsreicherer Kandidat für eindimensionale ionische Leitfähigkeit scheint $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ zu sein. Diese Verbindung weist multiple Pfade für den Ionentransport auf. Ionische Leitfähigkeitsmessungen sollten folgen, um die vorhergesagte hohe Mobilität zu verifizieren.

Auch pavonithomologe Verbindungen sollten nicht aus dem Fokus der Forschung verschwinden, da auch bei ihnen eindimensionale ionische Leitfähigkeit möglich ist, was an

den Verbindungen $\text{Cu}_{1,5}\text{Bi}_{2,64}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,37}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$ gezeigt werden konnte. Eine andere Anwendung dieser Substanzen könnte in der Thermoelektrik liegen. Wiederum sind Seebeck-Koeffizient und thermische Leitfähigkeiten in optimalen Bereichen angesiedelt. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist allerdings unabdingbar und könnte ebenfalls durch Substitutionsversuche erzielt werden.

Auch in den Verbindungen $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$, $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ oder $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$ zeigen die Kupfer(I)-Ionen zumindest eine lokale Beweglichkeit. Bei höheren Temperaturen sind auch hier messbare ionische Leitfähigkeiten zu erwarten.

Die Verbindung $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ scheint eine Phasenbreite aufzuweisen. In ihrem starren Skelett auftretende Disulfidhanteln konnten Raman-spektroskopisch verifiziert werden. Der Nachweis eines vermuteten Radikals war allerdings nicht erfolgreich. Trotz der kurzen Cu–Cu-Abstände ist kein metallisches sondern halbleitendes Verhalten beobachtet worden.

Die gemittelte Struktur der Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ konnte aufgeklärt werden. Zudem war eine Erklärung und Modellierung der auftretenden diffusen Streifen basierend auf der Stapelung verschiedener Schichten möglich. Orientierte TEM-Aufnahmen könnten dieses Modell bestätigen. Außerdem trat hier erstmals eine reduzierte Bismutspezies neben Kupfer(I)-Ionen auf.

In folgenden Arbeiten sollten die Systeme $\text{CuBi}QX$ ($Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) um weitere Vertreter erweitert werden, da bereits die hier gezeigten Verbindungen einige beachtliche Charakteristika aufweisen. Des Weiteren sollten an bereits gefundenen, strukturell vielversprechenden Substanzen entsprechende physikalische Messungen durchgeführt werden. Eine Ausweitung auf quaternäre Systeme scheint gerade im Hinblick auf optimierte elektrische Leitfähigkeit fruchtbar zu sein.

6 Literatur

- [1] A. Heerwig, *Synthese, Kristallstrukturen und physikalisch-chemische Eigenschaften quaternärer Sulfidchloride im System Cu/Bi/S/Cl*, Diplomarbeit, TU Dresden 2006.
- [2] A. Heerwig, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2162–2169.
- [3] R. Bachmann, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* **1984**, A40, 668–675.
- [4] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1758–1762.
- [5] V. Kupčik, L. Vesela-Novakova, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **1970**, 14, 55–59.
- [6] H. Gobrecht, K.-E. Boeters, G. Pantzer, *Z. Phys.* **1964**, 177, 68–83.
- [7] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, R. J. Cava, arXiv:0909.2890v1 [cond-mat.supr-con].
- [8] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr.* **1972**, B28, 2885.
- [9] H. von Benda, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 271–285.
- [10] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 650–655.
- [11] B. Graneli, U. Dahlborg, P. Fischer, *Solid State Ionics* **1988**, 28/30, 284–293.
- [12] A. J. C. Wilson (ed.), *International Tables for Crystallography Vol A*, 3rd Edition, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht / Boston / London) 1992.
- [13] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev.* **1994**, B50, 5868–5885.
- [14] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys. Cond. Mat.* **1995**, 7, 5793–5804.
- [15] H. T. Evans Jr., *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 299–320.
- [16] H. E. Swanson, *National Bureau of Standards Circular (U. S.)* **1953**, 539, 15.
- [17] H. Fjellvag, F. Gronvold, S. Stolen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1988**, 184, 111–121.
- [18] K. Yamamoto, S. Kashida, *J. Solid State Chem.* **1991**, 93, 202–211.

- [19] M. Oliveria, R. K. McMullan, B. J. Wuensch, *Solid State Ionics* **1988**, 28/30, 1332–1337.
- [20] R. M. Murray, R. D. Heyding, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 878–887.
- [21] Y. Moëlo, E. Makovicky, N. N. Mozgova, J. L. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. H. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Møller, T. Balic-Žunic, W. G. Mumme, F. Vurro, D. Topa, L. Bindi, K. Bente, M. Shimizu, *Eur. J. Mineral.* **2008**, 20, 7–46.
- [22] W. F. Hillebrand, *Am. J. Sci.* **1884**, 27, 355–358.
- [23] T. Ozawa, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1976**, 143, 161–176.
- [24] D. Topa, E. Makovicky, T. Balic-Žunic, *Can. Mineral.* **2003**, 41, 1481–1501.
- [25] K. Mariolacos, V. Kupčík, M. Ohmasa, G. Miehe, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 703–708.
- [26] D. Topa, E. Makovicky, T. Balic-Žunic, W. H. Paar, *Can. Mineral.* **2003**, 41, 1155–1166.
- [27] K. Bente, V. Kupčík, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1985–1986.
- [28] E. Makovicky, I. Søtofte, S. Karup-Møller, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 597–604.
- [29] W. G. Mumme, *Can. Mineral.* **1986**, 24, 513–521.
- [30] a) M. Ruck, P. F. P. Poudeu, T. Söhnel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 63–67; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 475–481; c) M. Ruck, P. F. P. Poudeu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 482–490; d) P. F. P. Poudeu, T. Söhnel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1276–1285; e) P. F. P. Poudeu, M. Ruck, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 3636–3644.
- [31] K. Tomeoka, M. Ohmasa, R. Sadanaga, *Mineral. J.* **1980**, 10, 57–70.
- [32] K. Tomeoka, M. Ohmasa, *Am. Mineral.* **1982**, 67, 360–372.
- [33] J. C. Portheine, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 387–402.
- [34] V. Kocman, E. W. Nuffield, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 2528–2536.
- [35] J. Lewis, V. Kupčík, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 848–852.

- [36] K. Mariolacos, V. Kupčák, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 1762–1763.
- [37] T. Balic-Žunic, K. Mariolacos, K. Friese, E. Makovicky, *Acta Crystallogr.* **2005**, *B61*, 239–245.
- [38] M. Ohmasa, K. Mariolacos, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2640–2643.
- [39] A. Heerwig, C. L. J. Thybaut, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2433–2438.
- [40] C. L. J. Thybaut, *Synthesen und Kristallstrukturen zweier quaternärer pavonithomologer Verbindungen aus dem System Cu/Bi/Se/I*, Diplomarbeit, TU Dresden 2001.
- [41] E. Makovicky, W. G. Mumme, J. A. Watts, *Can. Mineral.* **1977**, *15*, 339–348.
- [42] P. F. P. Poudeu, *Quaternary Silver Bismuth Chalcogenide Halides Ag – Bi – Q – X, (Q = S, Se; X = Cl, Br) Syntheses and Crystal Structures*, Dissertation, TU Dresden 2004.
- [43] A. Heerwig, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1860–1864.
- [44] A. Heerwig, R. Merkle, J. Maier, M. Ruck, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 191–198.
- [45] R. D. Armstrong, R. S. Bulmer, T. Dickinson, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 219–228.
- [46] H. Schulz, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1982**, *12*, 351–376.
- [47] K. Shahi, *Phys. Status Solidi* **1977** *A41*, 11–44.
- [48] D. A. Keen, *J. Phys. Cond. Matter* **2002**, *14*, 819–857.
- [49] J. R. Macdonald, *IMPEDANCE SPECTROSCOPY: EMPHASIZING SOLID MATERIALS AND SYSTEMS*, Wiley-Interscience 1987.
- [50] J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*, Wiley 1994.
- [51] H. W. Spiess, *Einführung in die ESR-Spektroskopie*, Vorlesung Johannes- Gutenberg-Universität Mainz 1998.
- [52] A. Lindbaum, *Transportphänomene in Festkörpern*, Vorlesung TU Wien 2002.
- [53] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Mat. Res. Bull.* **2006**, *31*, 188–198.

- [54] G. A. Slack, in: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe (ed.), CRC Press, Boca Raton, USA 1995, p. 407.
- [55] G. D. Mahan, J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 7436–7439.
- [56] G. A. Slack, *Solid State Physics*, Vol. 34, F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Ed.), Academic Press, New York 1979, p. 1.
- [57] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8768–8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8616–8639.
- [58] N. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, New York, 1958.
- [59] T. Schmidt, G. Kliche, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1678–1679.
- [60] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3te Ed., F. Enke Verlag Stuttgart, 1975, p. 356.
- [61] V. Kramb, W. Proske, V. Wiskamp, *Naturwissenschaft im Unterricht – Chemie* 1996, 7, 9–11.
- [62] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction Program, Version 1.06, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 1999.
- [63] X-RED32, Data Reduction Program, Version 1.01, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2001.
- [64] a) G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for crystal structure determination, Univ. of Göttingen (Germany), 1997; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [65] K. Brandenburg, Diamond 3.2e, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact GbR, Bonn (Germany), 2010.
- [66] a) V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Jana2006, the crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha (Czech Republic), 2009; b) V. Petříček, A. van der

- Lee, M. Evain, *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 529–535; c) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- [67] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653–658.
- [68] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Jana2000, the crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha (Czech Republic), 2007.
- [69] T. Matsui, J. B. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 941–944.
- [70] R. Kanno, Y. Takeda, Y. Masuyama, O. Yamamoto, T. Takahashi, *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 221–226.
- [71] F. S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.-U. Habermeier, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B931–B941.
- [72] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192–197.
- [73] a) M. M. J. Treacy, M. W. Deem, J. M. Newsam, DIFFaX v1.812, 2005; b) M. M. J. Treacy, J. M. Newsam & M. W. Deem, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1991**, *A433*, 499–520.
- [74] Wayne Rasband, ImageJ 1.42q, National Institutes of Health, USA, 2010.
- [75] A. Heerwig, M. Ruck, noch nicht publizierte Ergebnisse.
- [76] J. Beck, W. Hoffbauer, C. Kusterer, M. Schieweling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1827–1833.
- [77] C. Wagner, in *Proceedings of the 7th Meeting of the International Committee on Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*, Butterworths, London, 1957.
- [78] I. Yokata, *J. Phys. Soc. Jap.* **1961**, *16*, 2213–2223.
- [79] J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 1212–1217; 1218–1222; 1223–1232.
- [80] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, W. Kockelmann, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 170–176.
- [81] C. Korte, J. Janek, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 623–637.
- [82] A. Rubio-Ponce, D. Olguín, I. Hernández-Calderón, *Superficies y Vacío* **2003**, *16*, 26–28.

- [83] A. Heerwig, F. Nitsche, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 62–66.
- [84] R. Bachmann, K. D. Kreuer, A. Rabenau, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2361–2364.
- [85] S. Lange, T. Nilges, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2538–2544.
- [86] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2057–2059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1955–1957.
- [87] B. Wahl, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2873–2879.
- [88] H. Kalpen, W. Hönle, M. Somer, U. Schwarz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1137–1147.
- [89] W. Yin, D. Mei, J. Yao, P. Fu, Y. Wu, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 2544–2551.

7 Anhang

Tabelle A1. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Cu}_{22(1)}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21(1)}\text{Cl}_{16(1)}$	
Messtemperatur	293(2) K	150(2) K
Kristallsystem/Raumgruppe	hexagonal; $P6/m$ (Nr. 175)	
a / pm	2116,7(7)	2108,8(9)
c / pm	395,17(5)	395,13(2)
V / (10^6 pm^3)	1533,3(7)	1521,7(1)
Z	1	
$\rho_{\text{ber.}}$ / (g cm^{-3})	5,57	5,62
Kristallgröße / mm^3	$0,02 \times 0,02 \times 0,30$	
Messsystem	IPDS-I (Stoe)	IPDS-II (Stoe)
Strahlung	Mo-K_{α} , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Messbereich	$2\theta \leq 51,5^\circ$ $-25 \leq h, k \leq 25; -4 \leq l \leq 4$	$2\theta \leq 66,7^\circ$ $-32 \leq h, k \leq 32; -5 \leq l \leq 6$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrisch äquivalenter Reflexe	
$\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) \times \text{mm}$	43,2	43,5
Transmissionsfaktoren	0,33 bis 0,59	0,06 bis 0,65
Gemessene, unabhängige Reflexe	12011, 1112	27425, 2206
$R_{\text{int}}; R_{\sigma}$	0,077; 0,033	0,077; 0,027
Strukturverfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2	
Extinktionsparameter	$5,3(3) \times 10^{-4}$	$1,8(3) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	118; 1	131; 1
Restelektronendichte $\Delta\rho$ / ($\text{e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$)	+1,5 to -1,5	+2,2 to -2,2
R_1 (alle F_o)	0,043	0,048
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,031	0,043
wR_2 (alle F_o^2)	0,033	0,056

Tabelle A2. Bindungswertsummen der Anionen in $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 293(2) K.

	als S berechnet	als Cl berechnet
Cl1	1,025	0,998
Cl2	1,104	0,936
Cl3	0,896	0,791
Cl4/S4	1,779	1,540
S1	2,056	1,864
S2	2,161	1,881
S3	2,034	1,837

Tabelle A3. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Atome in $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 293(2) K und 150(2) K (kursiv). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Die Besetzung der gemischtbesetzten Anionenpositionen ist k Cl4 und $(1-k)$ S4.

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	6k	0,24744(2)	0,24679(2)	0,18663(2)	0,18647(2)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 <i>l</i> 203(1) <i>171,1(8)</i>
Bi2	6k	0,56226(2)	0,56203(2)	0,17680(2)	0,17689(2)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 <i>l</i> 151(1) <i>119,6(7)</i>
Cu1	6j	0,062(4)	0,069(1)	0,054(7)	0,048(1)	0 0 0,0765(7) 0,075(6) 197(5) <i>147(3)</i>
Cu2	6j	0,066(3)	0,060(1)	0,03(1)	-0,002(1)	0 0 0,052(8) 0,081(8) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu3	12l	0,075(1)	0,0750(8)	0,063(1)	0,0628(7)	0,109(7) 0,128(5) 0,064(5) 0,055(3) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu4	6j	0,355(1)	0,3578(3)	0,099(1)	0,1008(5)	0 0 0,34(4) 0,42(2) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu5	6j	0,372(2)	0,371(1)	0,121(2)	0,122(1)	0 0 0,36(2) 0,24(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu6	6j	0,3896(7)	0,3876(4)	0,150(1)	0,1473(5)	0 0 0,27(2) 0,30(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu7	6j	0,435(2)	0,431(3)	0,205(3)	0,200(3)	0 0 0,044(6) 0,021(3) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu8	6j	0,4300(9)	0,4321(6)	0,230(1)	0,2301(7)	0 0 0,089(7) 0,100(4) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu9	6j	0,4264(6)	0,4242(8)	0,276(1)	0,2694(9)	0 0 0,119(5) 0,074(4) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu10	12l	0,445(1)	0,4478(9)	0,270(1)	0,2761(7)	0,26(1) 0,331(7) 0,057(7) 0,09(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu11	12l	0,4473(4)	0,4467(7)	0,2797(3)	0,2803(4)	0,404(3) 0,415(5) 0,255(8) 0,17(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu12	6k	0,4274(9)	0,432(1)	0,2834(5)	0,2822(5)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0,165(9) 0,13(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu13	12l	0,4283(7)	0,4270(6)	0,2862(6)	0,2842(6)	0,270(4) 0,143(3) 0,101(4) 0,067(2) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu14	6j	0,4332(8)	0,4341(5)	0,311(2)	0,3089(6)	0 0 0,093(5) 0,115(3) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu15	6j	0,4269(4)	0,4274(5)	0,3558(6)	0,3527(8)	0 0 0,210(5) 0,146(9) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu16	6j	0,4238(9)	0,4245(7)	0,390(2)	0,371(1)	0 0 0,14(1) 0,092(8) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu17	6j	0,4382(7)	0,4310(5)	0,421(1)	0,4096(8)	0 0 0,51(1) 0,28(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu18	6j	0,458(2)	0,4457(4)	0,447(2)	0,4305(5)	0 0 0,14(2) 0,48(1) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu19	6i	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,128(8) 0,132(6) 0,053(4) 0,047(3) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu20	12l	0,4666(9)	0,468(1)	0,4835(8)	0,4849(9)	0,277(5) 0,271(5) 0,060(2) 0,041(2) $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$ $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu21	6k	—	0,345(4)	—	0,073(4)	— $\frac{1}{2}$ — 0,013(3) — $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu22	6j	—	0,306(3)	—	0,089(3)	— 0 — 0,017(3) — $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu23	12l	—	0,4340(6)	—	0,2833(5)	— 0,346(3) — 0,123(7) — $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu24	6j	—	0,468(2)	—	0,461(2)	— 0 — 0,050(5) — $U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
S1	6k	0,3577(1)	0,3572(1)	0,1665(1)	0,1660(1)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 <i>l</i> 153(6) <i>137(3)</i>
S2	6j	0,4709(1)	0,4704(1)	0,1047(1)	0,1049(1)	0 0 1 <i>l</i> 141(6) <i>120(3)</i>
S3	6k	0,6011(1)	0,6009(1)	0,0800(1)	0,0797(1)	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 <i>l</i> 163(6) <i>126(3)</i>
Cl4/S4	6j	0,3101(1)	0,3104(1)	0,2862(1)	0,2861(1)	0 0 0,42(1) 0,40(1) 192(10) <i>162(6)</i>
Cl1	1b	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1 <i>l</i> 428(23) <i>385(15)</i>
Cl2	6j	0,1863(1)	0,1861(1)	0,0698(1)	0,0692(1)	0 0 1 <i>l</i> 222(7) <i>182(4)</i>
Cl3	6j	0,5490(2)	0,5480(1)	0,3031(2)	0,3029(1)	0 0 1 <i>l</i> 270(8) <i>204(4)</i>

Tabelle A4. Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) für $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 293(2) K und 150(2) K. Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y, z+1$; (iii): $x-y, x, -z$; (iv): $x-y, x, 1-z$; (v): $1-y, x-y, z$; (vi): $1-y, x-y, z+1$; (vii): $x, y, z-1$; (viii): $y, y-x, -z$; (ix): $1-x+y, 1-x, z$; (x): $1-x+y, 1-x, z-1$; (xi): $y, y-x, 1-z$.

Atom		293 K	150 K	Atom		293 K	150 K
Bi1–	S1	257,3(3)	257,1(2)	Cu12–	S3 ^{ix}	212(1)	215(1)
	(S4/Cl4) ^{i, ii}	270,4(2)	270,2(1)		S1	215,6(9)	215(1)
	Cl2 ^{i, ii}	291,4(2)	291,4(2)	Cu13–	S3 ^{ix}	226(1)	253(1)
	Cl2 ^{iii, iv}	340,1(2)	337,5(2)		S1	238(1)	259(1)
Bi2–	S3	256,1(3)	256,0(2)		Cl3	262(1)	245(1)
	S2 ^{i, ii}	265,0(2)	264,7(1)		S4/Cl4	272(2)	254(1)
	Cl3 ^{v, vi}	316,2(2)	316,1(2)	Cu14–	S4/Cl4	239(2)	240,5(9)
	Cl3 ^{i, ii}	344,7(2)	344,0(2)		Cl3	254(2)	247(1)
Cu1–	Cl1 ^{i, vii}	233(3)	236(1)		S3 ^{ix, x}	255(2)	257,2(7)
	Cl2 ⁱⁱⁱ	244(14)	256(2)	Cu15–	S4/Cl4	215,4(7)	214,4(8)
	Cl2	248(12)	228(2)		S3 ^{ix, x}	222,4(3)	223,1(4)
Cu2–	Cl2	224(5)	230(2)	Cu16–	S3 ^{ix, x}	225,4(6)	221,0(6)
	Cl1 ^{i, vii}	232(2)	236,3(9)		S4/Cl4	231(3)	217(1)
Cu3–	Cl1	214(2)	208(2)		S2 ⁱⁱⁱ	255(4)	292(3)
	Cl2	232(2)	233(1)	Cu17–	S2 ⁱⁱⁱ	224,3(7)	230,7(7)
	Cl2 ⁱⁱⁱ	235(2)	234(1)		S3 ^{ix, x}	229,7(3)	227,8(3)
Cu4–	(S4/Cl4) ^{viii}	226(2)	229,0(9)		S4/Cl4	279(2)	257(1)
	S2	239(1)	233,4(4)	Cu18–	S2 ⁱⁱⁱ	224(1)	223,3(3)
	S1 ^{i, vii}	242,3(9)	241,1(4)		S3 ^{ix, x}	236,1(9)	230,0(2)
Cu5–	S1 ^{i, vii}	229(1)	226,5(9)	Cu19–	S3 ^{iv, ix}	245(2)	243(1)
	S2	228,8(7)	229,2(6)		S2 ^{iii, ix}	262,8(6)	263,3(5)
	(S4/Cl4) ^{viii}	266(4)	268(3)	Cu20–	S3 ^{ix}	213(2)	214(2)
Cu6–	S1 ^{i, vii}	217,5(3)	217,3(2)		S2 ⁱⁱⁱ	228(2)	229(2)
	S2	234,7(8)	232,7(5)		S3 ^{iv}	233(2)	231(2)
Cu7–	Cl3	226(4)	233(5)	Cu21–	S1	—	184(8)
	S1 ^{i, vii}	243(2)	239(3)		(S4/Cl4) ^{viii, xi}	—	267(5)
	S2	259(6)	253(6)	Cu22–	(S4/Cl4) ^{viii}	—	221(6)
Cu8–	Cl3	220(2)	214(1)		Cl2	—	234(6)
	S1 ^{i, vii}	245(1)	246,8(7)		S2 ^{i, vii}	—	244(4)
Cu9–	Cl3	236(1)	234(1)	Cu23–	S3 ^{ix}	—	222(1)
	S4/Cl4	258(1)	260(1)		S1	—	226,0(8)
	S1 ^{i, vii}	283(1)	275(1)		Cl3	—	261(1)
Cu10–	Cl3	220(3)	230(2)	Cu24–	S2 ⁱⁱⁱ	—	228(2)
	S1	225(2)	225(1)		S3 ^{ix, x}	—	243(2)
	S3 ^{ix}	262(3)	243(2)				
Cu11–	S1	222,2(5)	222,2(7)				
	S3 ^{ix}	229,7(8)	227(1)				
	Cl3	252(1)	254(2)				

Tabelle A5. Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und anisotrope Auslenkungsparameter ($/ (10 \text{ pm}^2)$) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 293 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung einschloss.

Atom	x	y	z	k	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu1'	0,3789(4)	0,1337(4)	0	0,297(9)	63(5)	116(6)	18(3)	80(5)	0	0
Cu2'	0,4225(3)	-0,0173(2)	0	0,363(6)	79(4)	23(2)	19(2)	28(3)	0	0
Cu3'	0,4420(2)	0,2802(2)	0,514(9)	0,493(8)	51(2)	24(2)	450(20)	-4(2)	20(10)	-70(10)
Cu4'	-0,0569(6)	0,0129(7)	0	0,154(6)	67(9)	83(6)	150(20)	52(6)	0	0
Cu5'	0,3594(6)	-0,0671(6)	0	0,135(6)	70(1)	80(10)	17(6)	60(10)	0	0
Cu6'	0,4272(6)	0,289(1)	0	0,112(8)	14(7)	140(20)	14(2)	37(9)	0	0
Cu7'	$\frac{1}{2}$	0	-0,19(3)	0,107(7)	120(20)	110(10)	400(100)	-60(10)	0	0
Cu8'	0,3583(6)	0,1011(4)	0	0,199(5)	45(5)	23(4)	40(5)	18(4)	0	0
Cu9'	0,4319(8)	0,224(1)	0	0,066(5)	30(10)	30(10)	50(10)	-14(7)	0	0

Tabelle A6. Anharmonische Auslenkungsparameter (mit 10^3 multipliziert) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 293 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung einschloss.

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu4'	0	0	0	0	0	-0,07(2)	0	0	0	0
Cu7'	0	0	-0,03(2)	0	0,07(2)	0	0	-0,07(2)	0	13(7)

Tabelle A7. Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und anisotrope Auslenkungsparameter ($/ (10 \text{ pm}^2)$) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 150 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung einschloss.

Atom	x	y	z	k	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu1''	0,3601(3)	0,1041(5)	0	0,288(9)	25(2)	34(3)	15(1)	19(2)	0	0
Cu2''	0,4418(1)	0,2806(1)	0,6123(7)	0,459(5)	37(1)	15(1)	66(2)	8(8)	5(1)	3(1)
Cu3''	0,9831(1)	0,5588(1)	0	0,385(4)	16,6(6)	39(1)	10,6(9)	-4(8)	0	0
Cu4''	-0,0706(4)	-0,0578(5)	0	0,157(5)	38(4)	46(4)	132(9)	13(3)	0	0
Cu5''	0,9333(5)	0,5737(3)	0	0,113(5)	53(6)	12(3)	17(3)	10(3)	0	0
Cu6''	0,4329(6)	0,2288(8)	0	0,068(4)	16(5)	49(8)	300(70)	9(5)	0	0
Cu7''	0,865(1)	0,5728(5)	0	0,185(7)	100(10)	22(3)	220(20)	-11(4)	0	0
Cu8''	0	$\frac{1}{2}$	-0,217(7)	0,071(6)	80(10)	250(30)	100(10)	120(20)	0	0
Cu9''	0,3843(5)	0,1425(7)	0	0,196(9)	22(3)	40(5)	15(2)	25(4)	0	0

Tabelle A8. Anharmonische Auslenkungsparameter (mit 10^3 multipliziert) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ bei 150 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung einschloss.

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu1''	0	0	0	0	0	-0,003(2)	0	0	0	-0,007(2)
Cu4''	0	0	0	0	0	-0,09(1)	0	0	-0,05(1)	0
Cu7''	0,003(2)	0,0015(5)	0	0,0009(3)	0	-0,06(3)	0	0	0,10(2)	0
Cu8''	0	0	-0,039(8)	0	0,08(1)	0	0	-0,14(2)	0	0,9(2)

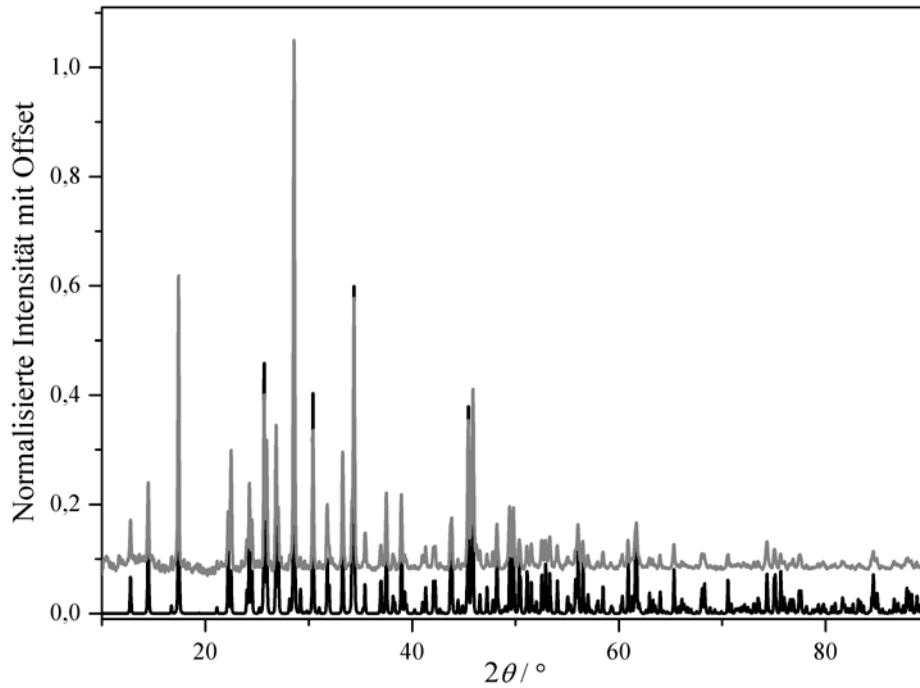


Abb. A1. Gemessenes (grau) und berechnetes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

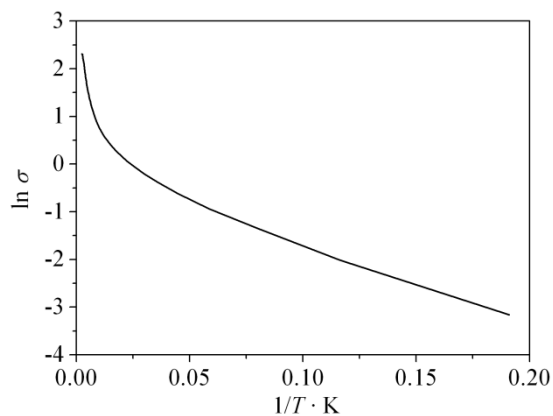


Abb A2. Auftragung von $\ln \sigma$ vs. T^{-1} eines polykristallinen Presslings von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$.

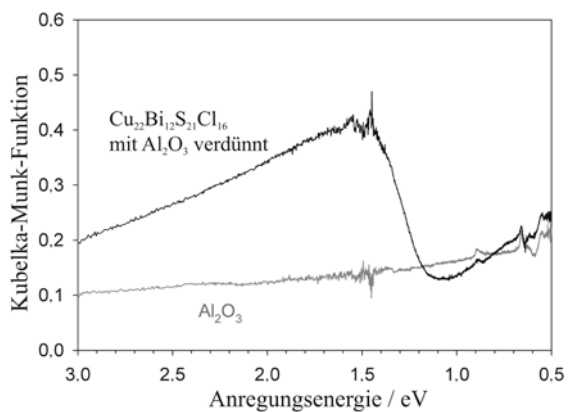


Abb. A3. UV-Vis-Spektrum eines $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ -Pulvers, das mit Al_2O_3 verdünnt und in diffuser Reflexion gemessen wurde.

Tabelle A9. Kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$.

Zusammensetzung	$\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$		
x	5	7	9
Verwendete Abkürzung	(I)	(II)	(III)
Messtemperatur	293(2) K		
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppe	$P6/m$ (Nr. 175)		
Gitterparameter	$a = 2126,1(1) \text{ pm}$ $c = 396,51(2) \text{ pm}$ $V = 1552,2(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 2137,9(1) \text{ pm}$ $c = 396,13(2) \text{ pm}$ $V = 1568,0(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 2142,7(3) \text{ pm}$ $c = 396,85(5) \text{ pm}$ $V = 1577,9(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	1		
$\rho_{\text{ber.}} \times \text{cm}^3 / \text{g}$	5,89	5,92	5,93
Kristallgröße / mm^3	$0,01 \times 0,01 \times 0,29$	$0,02 \times 0,02 \times 0,31$	$0,01 \times 0,01 \times 0,29$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe) mit flachem Graphitmonochromator		
Strahlung	$\text{Mo-}K_\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$		
Messbereich	$2\theta \leq 51,7^\circ$ $-26 \leq h \leq 25$ $-26 \leq k \leq 26$ $-4 \leq l \leq 4$	$2\theta \leq 51,6^\circ$ $-26 \leq h \leq 26$ $-26 \leq k \leq 26$ $-4 \leq l \leq 4$	$2\theta \leq 51,6^\circ$ $-25 \leq h \leq 25$ $-25 \leq k \leq 25$ $-4 \leq l \leq 4$
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrisch äquivalenter Reflexe		
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) \times \text{mm}$	46,0	46,7	47,0
Transmissionsfaktoren	0,46 bis 0,64	0,38 bis 0,51	0,33 bis 0,59
Gemessene Reflexe	16571	12306	12365
Unabhängige Reflexe	1146	1150	1137
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0,08 / 0,03	0,10 / 0,04	0,07 / 0,03
Strukturverfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2		
Extinktionsparameter	$3,6(3) \times 10^{-4}$	—	—
Parameter; Restriktionen	123; 2	122; 2	122; 2
Restelektronendichte $\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,6 to -1,8	+1,9 to -1,5	+1,6 to -1,1
R_1 (alle F_o)	0,046	0,059	0,045
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,033	0,041	0,033
wR_2 (alle F_o^2)	0,037	0,048	0,039

Tabelle A10. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ bei 293(2) K. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Werte von **(I)** oben, von **(II)** mittig und von **(III)** unten.

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$	Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	6k	0,24865(3)	0,18582(3)	½	1	239(2)	Cu14	6j	0,4293(9)	0,303(1)	0	0,088(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6k	0,25030(3)	0,18774(3)	½	1	238(2)		6j	0,431(2)	0,308(5)	0	0,055(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6k	0,25042(3)	0,18717(3)	½	1	246(2)		6j	0,431(1)	0,324(3)	0	0,058(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Bi2	6k	0,56064(3)	0,17433(2)	½	1	162(1)	Cu15	6j	0,4281(6)	0,351(1)	0	0,16(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6k	0,55983(3)	0,17355(3)	½	1	162(2)		6j	0,428(1)	0,348(3)	0	0,14(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6k	0,55967(3)	0,17315(2)	½	1	155(1)		6j	0,4264(4)	0,3585(8)	0	0,238(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu1	6j	0,069(2)	0,054(4)	0	0,105(6)	209(6)	Cu16	6j	0,4235(7)	0,376(2)	0	0,134(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,077(2)	0,051(2)	0	0,086(6)	212(8)		6j	0,4235(7)	0,370(2)	0	0,20(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,0720(8)	0,067(1)	0	0,1443(7)	213(5)		6j	0,422(1)	0,390(3)	0	0,16(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu2	6j	0,073(2)	0,024(9)	0	0,051(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cu17	6j	0,4352(6)	0,4157(9)	0	0,48(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,067(1)	0,002(2)	0	0,10(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,4314(7)	0,411(1)	0	0,40(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,075(1)	0,043(2)	0	0,068(7)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,4385(9)	0,421(1)	0	0,50(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu3	12l	0,079(1)	0,069(1)	0,095(6)	0,064(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cu18	6j	0,453(1)	0,439(1)	0	0,25(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	12l	0,081(1)	0,069(1)	0,14(1)	0,076(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,449(1)	0,436(1)	0	0,27(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	12l	0,082(1)	0,068(1)	0,164(8)	0,058(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,460(2)	0,447(2)	0	0,13(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu4	6j	0,314(3)	0,088(3)	0	0,029(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cu19	6i	½	½	0,132(8)	0,055(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,347(3)	0,092(3)	0	0,14(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6i	½	½	0,130(8)	0,067(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,314(2)	0,090(2)	0	0,039(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6i	½	½	0,119(7)	0,061(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu5	6j	0,3580(9)	0,101(1)	0	0,37(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cu20	12l	0,4672(9)	0,4830(9)	0,294(5)	0,063(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,366(1)	0,112(2)	0	0,45(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		12l	0,467(1)	0,483(1)	0,265(5)	0,069(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
	6j	0,3578(8)	0,100(1)	0	0,35(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		12l	0,4682(8)	0,4835(7)	0,279(5)	0,071(3)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$
Cu6	6j	0,375(2)	0,150(2)	0	0,30(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	S4/ Cl4/ Br4	6j	0,3107(1)	0,2868(2)	0	0,52(2)	239(11)
												0,37(2)	
												0,10(1)	
	6j	0,3894(7)	0,1463(9)	0	0,30(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,3112(2)	0,2879(2)	0	0,52(2)	264(13)
												0,32(3)	
												0,16(1)	
	6j	0,374(2)	0,124(3)	0	0,34(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,3115(1)	0,2879(1)	0	0,60(1)	238(10)
												0,208(4)	
												0,190(9)	
Cu7	6j	0,391(1)	0,150(2)	0	0,28(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	S1	6k	0,3591(1)	0,1671(2)	½	1	158(7)
	6j	0,430(2)	0,196(3)	0	0,070(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6k	0,3599(2)	0,1682(2)	½	1	156(8)

Cu8	6j	0,394(1)	0,153(1)	0	0,25(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	S2	6k	0,3600(1)	0,1679(2)	$\frac{1}{2}$	1	155(7)
	6j	0,436(2)	0,201(3)	0	0,043(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,4697(2)	0,1035(2)	0	1	166(7)
	6j	0,426(1)	0,229(2)	0	0,096(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,4687(2)	0,1028(2)	0	1	167(8)
Cu9	6j	0,433(1)	0,203(2)	0	0,071(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	S3	6j	0,4692(1)	0,1029(2)	0	1	148(7)
	6j	0,427(1)	0,229(1)	0	0,084(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6k	0,6008(2)	0,0790(2)	$\frac{1}{2}$	1	177(7)
	6j	0,424(2)	0,273(5)	0	0,048(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6k	0,6010(2)	0,0793(2)	$\frac{1}{2}$	1	168(8)
Cu10	6j	0,4263(9)	0,232(1)	0	0,100(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cl1/ Br1	6k	0,6003(2)	0,0789(2)	$\frac{1}{2}$	1	148(6)
	12l	0,4293(8)	0,2868(7)	0,309(7)	0,098(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,21(2) 0,79(2)	436(20)
	12l	0,440(3)	0,270(4)	0,22(2)	0,025(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,17(2) 0,83(2)	394(22)
Cu11	12l	0,4322(7)	0,2848(5)	0,332(9)	0,124(7)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cl2/ Br2	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,09(2) 0,91(2)	389(17)
	12l	0,4484(4)	0,2794(2)	0,406(2)	0,265(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,1873(1)	0,0699(1)	0	0,903(6) 0,097(6)	252(12)
	12l	0,4494(6)	0,2807(3)	0,410(2)	0,26(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,1870(2)	0,0682(2)	0	0,817(7) 0,183(7)	232(12)
Cu12	12l	0,4503(6)	0,2808(3)	0,416(2)	0,24(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$	Cl3/ Br3	6j	0,1871(1)	0,0684(1)	0	0,713(6) 0,287(6)	254(9)
	6k	0,4308(8)	0,2794(2)	$\frac{1}{2}$	0,20(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,5489(1)	0,30200(9)	0	0,481(6) 0,519(6)	227(7)
	6k	0,432(1)	0,2834(6)	$\frac{1}{2}$	0,20(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,5493(1)	0,30183(9)	0	0,289(7) 0,711(7)	264(13)
Cu13	6k	0,433(1)	0,2832(5)	$\frac{1}{2}$	0,20(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$		6j	0,54904(8)	0,30174(7)	0	0,209(6) 0,791(6)	229(6)
	12l	0,437(2)	0,273(2)	0,18(1)	0,037(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$							
	12l	0,4296(9)	0,2861(9)	0,304(6)	0,103(7)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$							
	12l	0,429(1)	0,288(2)	0,12(1)	0,042(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1})$							

Tabelle A11. Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) für $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$. Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y, z+1$; (iii): $x-y, x, -z$; (iv): $x-y, x, 1-z$; (v): $1-y, x-y, z$; (vi): $1-y, x-y, z+1$; (vii): $x, y, z-1$; (viii): $y, y-x, -z$; (ix): $1-x+y, 1-x, z$; (x): $1-x+y, 1-x, z-1$. Jeweils links: Werte von (I), mittig: (II) und rechts: (III).

Bi1–	S2	257,0(3)	257,8(3)	258,1(3)	Cu10–	S3 ^{ix}	221(2)	269(9)	225(1)
	(S4, Cl4, Br4) ^{i, ii}	272,9(2)	272,3(2)	273,6(2)		S1	234(1)	228(6)	229(1)
	(Cl2, Br2) ^{i, ii}	291,4(2)	297,1(2)	296,7(2)		(Cl3, Br3)	269(2)	226(8)	229(2)
	(Cl2, Br2) ^{iii, iv}	343,5(2)	343,3(2)	344,8(2)		(S4, Cl4, Br4)	280(2)		293(3)
Bi2–	S3	256,3(3)	257,0(4)	256,9(3)	Cu11–	S1	221,7(5)	223,0(7)	224,3(6)
	S2 ^{i, ii}	265,0(2)	265,7(2)	265,4(2)		S3 ^{ix}	232,6(7)	231,3(9)	232,9(7)
	(Cl3, Br3) ^{v, vi}	321,5(1)	323,9(2)	325,0(1)		(Cl3, Br3)	252,3(9)	254(1)	254(1)
	(Cl3, Br3) ^{i, ii}	346,9(1)	348,0(2)	349,4(1)					
					Cu12–	S3 ^{ix}	214(1)	215(1)	218(1)
Cu1–	(Cl2, Br2)	237(6)	220(4)	245(2)		S1	216,6(9)	216(1)	217(1)
	(Cl1, Br1) ^{i, vii}	239(2)	245(2)	248,0(9)					
	(Cl2, Br2) ⁱⁱⁱ	249(7)	257(4)	225(2)	Cu13–	(Cl3, Br3)	225(4)	269(2)	249(3)
						S1	239(3)	233(2)	271(4)
Cu2–	(Cl2, Br2)	212(4)	223(3)	217(3)		S3 ^{ix}	269(5)	224(2)	257(3)
	(Cl1, Br1) ^{i, vii}	241(2)	243(2)	243(2)		(S4, Cl4, Br4)			255(3)
	(Cl2, Br2) ^{viii}	299(18)	260(4)	275(5)					
					Cu14–	(S4, Cl4, Br4)	237(2)	238(4)	227(3)
Cu3–	(Cl2, Br2) ⁱⁱⁱ	225(2)	229(2)	235(2)		(Cl3, Br3)	255(2)	259(5)	281(4)
	(Cl1, Br1)	226(2)	217(3)	211(2)		S3 ^{ix, x}	266(1)	261(6)	244(3)
	(Cl2, Br2)	233(2)	233(2)	234(2)					
					Cu15–	(S4, Cl4, Br4)	216(1)	217(2)	215,1(7)
Cu4–	(S4, Cl4, Br4) ⁱⁱⁱ	215(5)	214(5)	221(4)		S3 ^{ix, x}	224,2(6)	225(1)	223,1(4)
	S1 ^{i, vii}	246(3)	249(2)	246(2)	Cu16–	(S4, Cl4, Br4)	219(2)	215(1)	229(3)
	(Cl2, Br2)	251(6)		253(4)		S3 ^{ix, x}	222,5(6)	222,6(5)	227,8(6)

S2		251(4)		S2 ⁱⁱⁱ	282(4)	293(5)	251(4)
Cu5– (S4, Cl4, Br4) ^{viii}	231(2)	251(3)	229(2)	Cu17– S2 ⁱⁱⁱ	227,0(7)	229(1)	225,4(7)
S2	235,0(8)	230(1)	235,2(8)	S3 ^{ix, x}	228,3(3)	228,8(4)	229,4(3)
S1 ^{i, vii}	242(1)	236(1)	245(1)	(S4, Cl4, Br4)	269(2)	260(2)	278(2)
Cu6– S1 ^{i, vii}	225,8(3)	219,9(4)	227(1)	Cu18– S2 ⁱⁱⁱ	223,7(9)	221,7(9)	227(2)
S2	229,6(8)	230,6(8)	231,1(7)	S3 ^{ix, x}	232,7(6)	232,8(6)	236(1)
(S4, Cl4, Br4) ^{viii}	277(8)		276(5)				
				Cu19– S3 ^{iv, ix}	244(2)	245(2)	248(2)
Cu7– S1 ^{i, vii}	218,5(3)	238(2)	219,5(3)	S2 ^{iii, ix}	263,7(7)	266,8(7)	264,0(6)
S2	232,8(9)	250(4)	233,3(8)				
(Cl3, Br3)		242(3)		Cu20– S3 ^{ix}	208(2)	215(2)	211(1)
				S3 ^{iv}	232(2)	237(5)	234(1)
Cu8– (Cl3, Br3)	228(4)	229(2)	232(3)	S2 ⁱⁱⁱ	233(2)	228(2)	233(2)
S1 ^{i, vii}	244(2)	240(1)	240(1)				
S2	252(5)		261(3)				
Cu9– (Cl3, Br3)	225(2)	243(4)	228(2)				
S1 ^{i, vii}	242(1)	278(6)	242,6(9)				
(S4, Cl4, Br4)		259(5)					

Tabelle A12. Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und anisotrope Auslenkungsparameter ($/ (10 \text{ pm}^2)$) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ bei 293 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung beinhaltet. Werte für **(I)** in den oberen, für **(II)** in den mittleren und für **(III)** in den unteren Zeilen.

Atom	k	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu1	0,30(3)	0,382(1)	0,137(2)	0	53(9)	100(20)	18(3)	70(10)	0	0
	0,35(3)	0,375(2)	0,127(2)	0	110(10)	190(20)	16(4)	130(10)	0	0
	0,23(4)	0,384(2)	0,140(3)	0	60(20)	90(30)	16(4)	70(20)	0	0
Cu2	0,365(6)	0,4225(3)	-0,0179(2)	0	73(4)	23(2)	16(2)	24(2)	0	0
	0,32(1)	0,4212(5)	-0,0178(3)	0	76(7)	24(3)	17(3)	26(4)	0	0
	0,331(8)	0,4215(3)	-0,0180(2)	0	77(5)	18(2)	14(3)	24(3)	0	0
Cu3	0,468(8)	0,4420(2)	0,2809(2)	0,590(2)	53(2)	22(2)	110(10)	1(1)	-6(3)	-6(2)
	0,44(2)	0,4433(5)	0,2816(2)	0,588(2)	50(4)	18(2)	80(10)	1(2)	-6(3)	-2(3)
	0,45(1)	0,4428(3)	0,2818(2)	0,417(3)	49(3)	19(2)	110(20)	4(2)	14(4)	2(3)
Cu4	0,149(6)	-0,064(3)	0,006(7)	0	60(10)	90(30)	110(10)	53(8)	0	0
	0,19(1)	-0,066(2)	0,013(2)	0	55(9)	80(9)	210(20)	37(7)	0	0
	0,198(9)	0,079(1)	0,062(2)	0	60(9)	80(10)	190(20)	22(7)	0	0
Cu5	0,138(7)	0,3603(7)	-0,0662(7)	0	90(10)	110(10)	18(5)	100(10)	0	0
	0,19(1)	0,3629(9)	-0,064(1)	0	110(20)	130(20)	18(6)	110(20)	0	0
	0,161(8)	0,3610(8)	-0,0649(8)	0	100(10)	110(10)	13(6)	100(10)	0	0
Cu6	0,084(9)	0,4284(9)	0,297(1)	0	20(9)	70(20)	390(90)	23(9)	0	0
	0,11(2)	0,426(1)	0,291(2)	0	30(10)	120(40)	800(300)	30(20)	0	0
	0,10(1)	0,295(2)	-0,131(2)	0	50(20)	40(20)	800(200)	30(10)	0	0
Cu7	0,100(8)	$\frac{1}{2}$	0	-0,25(1)	140(20)	110(20)	170(30)	-90(10)	0	0
	0,13(1)	$\frac{1}{2}$	0	-0,20(1)	140(20)	110(20)	150(30)	-60(10)	0	0
	0,13(1)	$\frac{1}{2}$	0	0,32(5)	160(30)	120(20)	500(200)	-100(20)	0	0
Cu8	0,19(3)	0,358(1)	0,101(1)	0	33(5)	20(8)	42(5)	9(6)	0	0
	0,13(3)	0,356(1)	0,1002(8)	0	60(10)	8(15)	70(20)	6(11)	0	0
	0,24(4)	0,361(1)	0,103(2)	0	44(5)	40(10)	33(5)	27(7)	0	0
Cu9	0,072(6)	0,429(1)	0,226(1)	0	40(10)	90(20)	50(20)	-20(10)	0	0
	0,081(9)	0,426(1)	0,225(2)	0	40(10)	110(30)	50(20)	-30(10)	0	0
	0,084(6)	0,225(2)	-0,203(2)	0	140(30)	210(40)	30(20)	160(30)	0	0

Tabelle A13. Anharmonische Auslenkungsparameter (multipliziert mit 10^3) der Cu-Atome des $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ bei 293 K basierend auf einer Verfeinerung, welche Tensoren zweiter und dritter Ordnung beinhaltete. Werte für **(I)** in den oberen, für **(II)** in den mittleren und für **(III)** in den unteren Zeilen.

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu4	0	0	0	0	0	-0,05(2)	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	-0,11(3)	0	0	0	0
	0	0,12(8)	0	0	0	0,10(3)	0	0	0,8(3)	0
Cu7	0	0	-0,02(1)	0	0,036(9)	0	0	-0,03(1)	0	0,9(6)
	0	0	0	0	0,033(8)	0	0	-0,02(1)	0	0
	0	0	0	0	0,03(2)	0	0	0	0	14(11)

Tabelle A14. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cu}_{8-y}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{7-x}\text{Br}_x$.

Verbindung	$\text{Cu}_{8-y}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{7-x}\text{Br}_x$		
Messtemperatur	293(2) K	130(2) K	293(2) K
Zusammensetzung	$\text{Cu}_{7,35(5)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$	$\text{Cu}_{7,4(1)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$	$\text{Cu}_{7,75(9)}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,46(5)}\text{Br}_{3,54(5)}$
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppe	$P6/m$ (Nr. 175)		
Gitterparameter	$a = 1505,8(1) \text{ pm}$ $c = 401,41(3) \text{ pm}$ $V = 788,23(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 1497,2(3) \text{ pm}$ $c = 399,54(6) \text{ pm}$ $V = 775,6(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 1515,5(1) \text{ pm}$ $c = 401,08(3) \text{ pm}$ $V = 797,8(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	1		
$\rho_{\text{ber.}} \times \text{cm}^3 / \text{g}$	6,15	6,25	6,30
Kristallabmessungen / mm^3	$0,35 \times 0,005 \times 0,005$		
Messeinrichtung	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)		Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe)
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$		
Messbereich	$2\theta \leq 51,5^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-4 \leq l \leq 4$	$2\theta \leq 63,8^\circ$ $-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-5 \leq l \leq 5$	$2\theta \leq 51,8^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-4 \leq l \leq 4$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung anhand von Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe optimiert		
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) \times \text{mm}$	52,7	53,5	55,3
Transmissionsfaktoren	0,080 bis 0,817		
Gemessene Reflexe	8180	12310	6210
Unabhängige Reflexe	575	997	583
R_{int}	0,077	0,062	0,055
R_σ	0,026	0,021	0,022
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; basierend auf F^2		
Extinktionsparameter	$6,2(5) \times 10^{-4}$	$22(3) \times 10^{-4}$	$5(2) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	50; 1		
Restelektronendichte $\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,0 bis -1,0	+1,7 bis -1,4	+3,5 bis -1,6
R_1 (alle F_o)	0,034	0,033	0,038
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,023	0,031	0,031
wR_2 (alle F_o^2)	0,029	0,076	0,067

Tabelle A15. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter der Atome in $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ bei 293 K (obere Zeilen), 120 K (mittlere Zeilen) und $\text{Cu}_{7,65}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,54}\text{Br}_{3,46}$ (untere Zeilen). Die U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . $k(X) = k(\text{Cl})$; $1-k(X) = k(\text{Br})$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$.

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1a	$6k$	0,35282(3)	0,10221(6)	$\frac{1}{2}$	0,942(2)	157(2)
		0,35198(2)	0,10174(3)	$\frac{1}{2}$	0,939(1)	127(1)
		0,35560(7)	0,10145(5)	$\frac{1}{2}$	0,8750(7)	142(3)
Bi1b	$6k$	0,3655(6)	0,1505(9)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Bi1a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Bi1a})$
		0,3652(4)	0,1507(5)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Bi1a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Bi1a})$
		0,3625(7)	0,1290(5)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Bi1a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Bi1a})$
Cu1	$6j$	0,52197(9)	0,37060(9)	0	1	198(3)
		0,52213(7)	0,37087(7)	0	1	136(2)
		0,5217(1)	0,3702(1)	0	1	201(4)
Cu2a	$6j$	0,070(3)	0,015(5)	0	0,0521(7)	170(20)
		0,076(2)	0,033(2)	0	0,0511(6)	170(20)
		0,103(2)	0,032(6)	0	0,21(1)	608(43)
Cu2b	$12l$	0,107(1)	0,032(2)	0,089(3)	0,059(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0,107(1)	0,037(1)	0,063(3)	0,068(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		$6j$	0,097(6)	0,032(6)	0	0,08(1)
Cu2c	$6j$	0,064(4)	−0,032(5)	0	0,054(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
		0,088(3)	0,007(5)	0	0,040(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
<hr/>						
Cl1/Br1	$1b$	0	0	$\frac{1}{2}$	1	590(20)
		0	0	$\frac{1}{2}$	1	340(20)
		0	0	$\frac{1}{2}$	0,11(2)	497(25)
Cl2/Br2	$6j$	0,2551(2)	0,2047(2)	0	1	167(5)
		0,2550(1)	0,2043(1)	0	1	143(3)
		0,2548(2)	0,2041(2)	0	0,558(7)	216(8)
Se1	$6j$	0,49969(7)	0,20208(6)	0	1	122(2)
		0,49934(6)	0,20172(6)	0	1	111(2)
		0,5018(1)	0,20334(9)	0	1	117(3)
Se2a	$6k$	0,45822(7)	0,40884(9)	$\frac{1}{2}$	$k(\text{Bi1a})$	110(3)
		0,45826(6)	0,40853(8)	$\frac{1}{2}$	$k(\text{Bi1a})$	102(2)
		0,4592(2)	0,4112(1)	$\frac{1}{2}$	$k(\text{Bi1a})$	91(5)
Se2b	$6k$	0,439(1)	0,365(1)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Se2a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Se2a})$
		0,437(1)	0,365(1)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Se2a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Se2a})$
		0,448(2)	0,385(1)	$\frac{1}{2}$	$1-k(\text{Se2a})$	$U_{\text{eq}}(\text{Se2a})$

Tabelle A16. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$ (jeweils erste (293 K) und zweite (120 K) Spalte) und $\text{Cu}_{7,65}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_{3,54}\text{Br}_{3,46}$ (jeweils dritte Spalte). Symmetriepoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $y, y-x, 1-z$; (iii): $x, y, z+1$; (iv): $y, y-x, -z$; (v): $1-x, 1-y, 1-z$; (vi): $x, y, z-1$; (vii): $1-x+y, 1-x, z$; (viii) $y-x, -x, z$.

		293 K	120 K				293 K	120 K	
Bi1a–	Se2b ⁱⁱ	275(2)	271,2(1)	274(2)	Cu1–	Se2b ^{i, vi}	235(1)	234,4(6)	236(1)
	Se2a ⁱⁱ	280,1(1)	278,9(1)	278,4(3)		Se1	238,8(1)	238,0(1)	239(3(2)
	Se1 ^{i, iii}	280,27(7)	279,22(7)	280,9(1)		Se2a ^{i, vi}	241,54(8)	240,05(8)	242,7(2)
	(Cl2/Br2) ^{ii, iv}	302,6(2)	300,7(1)	305,2(2)		Se1 ^{vii}	242,7(2)	241,2(1)	243,1(2)
	(Cl2/Br2) ^{i, iii}	329,4(2)	326,9(2)	333,9(2)					
	Se2b	350(2)	348(2)	—		Cu2a–	(Cl1/Br1) ^{i, vi}	223(1)	223(1)
						(Cl2/Br2) ^{iv}	266(4)	277(3)	242(6)
Bi1b–	Se1 ^{i, iii}	267,3(5)	266,0(3)	271,4(6)		(Cl2/Br2)	282(6)	263(3)	246(6)
	Se2b	285(3)	282(2)	342(2)					
	(Cl2/Br2) ^{i, iii}	297,0(7)	294,6(4)	313,6(6)	Cu2b–	(Cl1/Br1)	219(1)	225(1)	241(3)
	Se2b ⁱⁱ	337(2)	334,1(1)	309(3)		(Cl2/Br2) ^{iv}	237(2)	241(2)	304(21)
	Se2a ⁱⁱ	338(1)	337,3(6)	311,8(8)		(Cl2/Br2)	247(2)	239(2)	222(5)
	Se2a	341(1)	338,6(7)	—		(Cl1/Br1) ^{vi}	276(2)	266(2)	241(3)
	(Cl2/Br2) ^{ii, iv}	342,3(9)	340,9(5)	326,6(7)					
				Cu2c–	(Cl2/Br2) ^{iv}	227(3)	230(4)	—	
Se2a–	Se2a ^v	238,0(2)	237,5(2)	233,4(3)		(Cl1/Br1) ^{i, vi}	238(1)	236(2)	—
Se2b...	Se2b ^v	352(4)	352(3)	303(2)		(Cl2/Br2) ^{viii}	291(7)	276(6)	—

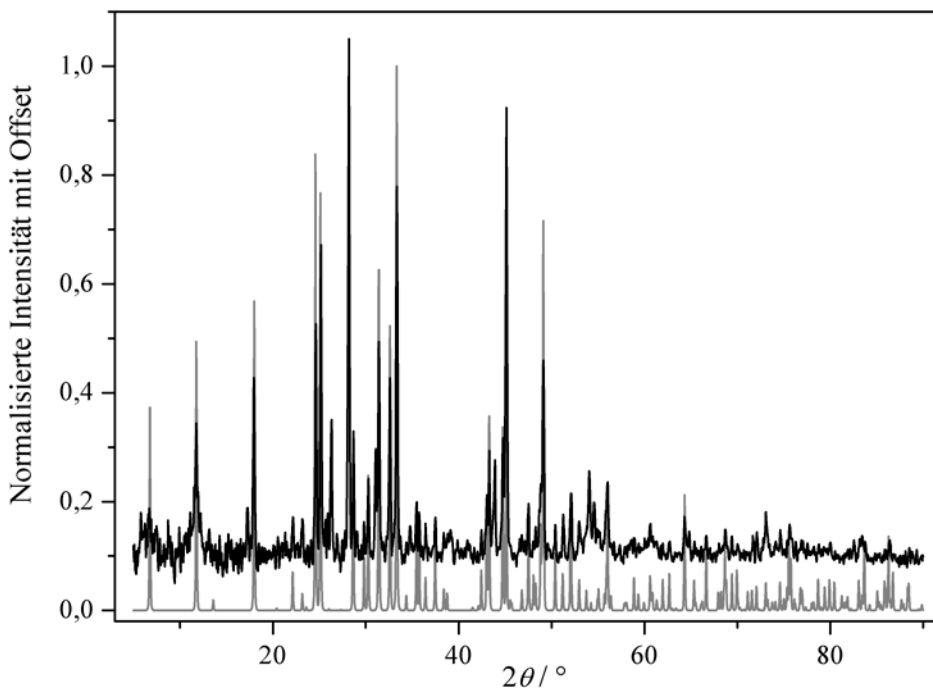


Abb. A4. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_{7,4}\text{Bi}_6\text{Se}_{12}\text{Cl}_7$.

Table A17. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerungen des $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$).

Zusammensetzung	$\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{1,81(2)}\text{Cl}_{1,19(2)}$
T / K	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$I2/m$ (Nr. 12)
Gitterparameter	$a = 1573,7(2) \text{ pm}$ $b = 397,52(3) \text{ pm}$ $c = 2164,9(3) \text{ pm}$ $\beta = 95,66(1)^\circ$ $V = 1347,7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4
$\rho_{\text{ber}} \times \text{cm}^3/\text{g}$	6,06
Kristallgröße / mm^3	$0,004 \times 0,001 \times 0,24$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)
Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 66,8^\circ$ $-20 \leq h \leq 24$ $-5 \leq k \leq 6$ $-33 \leq l \leq 33$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) \times \text{mm}$	51,6
Transmissionsfaktoren	0,17 bis 0,98
Gemessene Reflexe	11734
Unabhängige Reflexe	2834
R_{int}	0,102
R_σ	0,074
Verfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2
Extinktionsparameter	$0,7(1) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	115; 3
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+2,0 to -2,7
R_1 (alle F_o)	0,094
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,054
wR_2 (alle F_o^2)	0,064

Tabelle A18. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) der Atome in $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . Für gemischtbesetzte Anionenpositionen: k = Besetzung des erstgenannten Atoms, $1-k$ = Besetzung des zweiten.

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	$4i$	0,35985(4)	0	0,16812(2)	1	215(1)
Bi2	$4i$	0,61963(4)	0	0,13475(2)	1	213(1)
Bi3	$4i$	0,57896(5)	$\frac{1}{2}$	0,36547(3)	1	339(2)
Cu1	$4i$	0,3468(1)	0	0,3536(1)	1	364(5)
Cu2a	$4i$	0,0829(7)	0	0,4589(4)	0,287(4)	220(6)
Cu2b	$4i$	0,067(1)	0	0,4680(3)	0,51(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu2c	$4i$	0,047(2)	0	0,4681(5)	0,21(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu3a	$4i$	0,2616(7)	0	0,5006(6)	0,325(4)	347(8)
Cu3b	$4i$	0,2733(4)	0	0,5102(5)	0,55(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
Cu3c	$4i$	0,280(1)	0	0,534(2)	0,12(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
Cu4a	$2a$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,054(4)	499(17)
Cu4b	$4i$	0,433(1)	$\frac{1}{2}$	0,4526(6)	0,185(7)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Cu4c	$4g$	$\frac{1}{2}$	0,347(7)	$\frac{1}{2}$	0,105(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Cu4d	$8j$	0,416(1)	0,288(5)	0,4625(7)	0,113(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Cu4e	$8j$	0,4548(9)	0,156(4)	0,4998(6)	0,157(5)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Cu4f	$4i$	0,436(2)	0	0,4989(9)	0,144(9)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Br1/Cl1	$4i$	0,3337(2)	$\frac{1}{2}$	0,2870(1)	0,264(7)	253(8)
Br2/Cl2	$4i$	0,5200(1)	$\frac{1}{2}$	0,21440(8)	0,617(8)	261(6)
Br3/Cl3	$4i$	0,8000(1)	$\frac{1}{2}$	0,18712(7)	0,933(8)	308(6)
S1	$4i$	0,2789(2)	$\frac{1}{2}$	0,1040(1)	1	194(6)
S2	$4i$	0,4640(2)	0	0,0794(1)	1	178(6)
S3	$4i$	0,6451(2)	$\frac{1}{2}$	0,0573(1)	1	212(6)
S4	$4i$	0,4783(2)	0	0,4023(2)	1	243(7)
S5	$4i$	0,6564(3)	$\frac{1}{2}$	0,4769(2)	1	287(8)

Tabelle A19. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) von $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$). Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y-1, z$; (iii): $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$; (iv): $x, y+1, z$; (v): $3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$; (vi): $3/2-x, 3/2-y, 1/2-z$; (vii): $1/2-x, -y-1/2, 1/2-z$; (viii): $x-1/2, y-1/2, z+1/2$; (ix): $1-x, -y, 1-z$; (x): $1-x, 1-y, 1-z$.

Bi1–	S2	264,5(3)	Cu2a–	S2 ^{iii,vii}	225,0(5)	Cu4a–	S5 ^{i,x}	255,9(4)
	S1 ^{i,iii}	267,4(2)		S3 ^{viii}	226(1)		S4 ^{i,iv,ix,x}	289,9(3)
	(Cl2,Br2) ^{i,ii}	328,7(2)		S1 ⁱⁱⁱ	267,7(9)			
	(Cl1,Br1) ⁱⁱⁱ	328,8(3)				Cu4b–	S5 ^x	218(2)
	(Cl1,Br1) ^{i,ii}	330,9(2)	Cu2b–	S3 ^{viii}	218(1)		S4 ^{i,iv}	240,6(8)
				S2 ^{iii,vii}	226,8(5)			
Bi2–	S2	261,8(3)				Cu4c–	S4 ^{i,ix}	252(2)
	S3 ^{i,ii}	265,6(2)	Cu2c–	S2 ^{iii,vii}	223,7(6)		S5 ^{i,x}	263,1(8)
	(Cl2,Br2) ^{i,ii}	314,9(2)		S3 ^{viii}	235(2)			
	(Cl1,Br1) ^{i,ii}	355,8(2)				Cu4d–	S5 ^x	200(2)
			Cu3a–	S1 ⁱⁱⁱ	229(1)		S4	206(2)
Bi3–	S5	259,3(4)		S3 ^{viii}	231(1)			
	S4 ^{i,iv}	271,0(3)		S5 ^{ix,x}	239,4(6)	Cu4e–	S4	227(1)
	(Cl3,Br3) ^{v,vi}	305,0(1)					S5 ^x	231(1)
	(Cl2,Br2)	331,0(2)	Cu3b–	S5 ^{ix,x}	227,9(4)		S4 ^{ix}	236(1)
				S3 ^{viii}	234,9(9)			
Cu1–	S4	222,7(4)		S1 ⁱⁱⁱ	253(1)	Cu4f–	S4	226(2)
	S1 ⁱⁱⁱ	226,2(4)					S4 ^{ix}	242(2)
	(Cl1,Br1) ^{i,ii}	245,2(2)	Cu3c–	S3 ^{viii}	223(2)		S5 ^{ix,x}	255(1)
				S5 ^{ix,x}	225(1)			

Table A20. Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k), anharmonische Auslenkungsparameter (multipliziert mit 10^3) der Cu4'-Positionen in $\text{Cu}_4\text{Bi}_3\text{S}_5\text{Br}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x = 1,19$) basierend auf einer Verfeinerung, die Tensoren zweiter und dritter Ordnung einschloss.

Atom	x	y	z	k	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu4a'	0,425(3)	½	0,455(1)	0,32(2)	732(108)	3258(426)	445(95)	0	97(101)	0
Cu4b'	0,452(2)	0,20(1)	0,495(1)	0,62(2)	1682(161)	3020(412)	764(92)	1129(216)	528(122)	–327(188)

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu4a'	0,004(2)	0	0,0011(9)	–0,4(1)	0	–0,0005(6)	0	0,23(7)	0	–0,0008(6)
Cu4b'	0,014(9)	0,16(4)	–0,006(3)	0,6(2)	0,03(1)	–0,005(2)	4(1)	0	0,013(6)	–0,003(1)

TabelleA21. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerungen von $\text{Cu}_{1,49}\text{Bi}_{2,646}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ **(I)** und $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,370}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$ **(II)**.

Verwendete Abkürzung	(I)	(II)
Zusammensetzung	$\text{Cu}_{1,49(6)}\text{Bi}_{2,646(1)}\text{S}_{3,42(2)}\text{Br}_{2,58(2)}$	$\text{Cu}_{1,57(5)}\text{Bi}_{2,370(1)}\text{Se}_{2,68(2)}\text{Br}_{3,32(2)}$
T / K		293(2)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterparameter	$a = 1315,1(3) \text{ pm}$ $b = 410,28(5) \text{ pm}$ $c = 937,2(2) \text{ pm}$ $\beta = 90,33(2)^\circ$ $V = 505,7(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 1353,9(3) \text{ pm}$ $b = 417,54(5) \text{ pm}$ $c = 960,4(2) \text{ pm}$ $\beta = 91,13(2)^\circ$ $V = 542,8(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z		2
$\rho_{\text{ber}} \times \text{cm}^3/\text{g}$	6,33	6,56
Kristallgröße / mm^3	$0,01 \times 0,17 \times 0,01$	$0,01 \times 0,11 \times 0,01$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe)
Strahlung		$\text{Mo-}K_\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 60,0^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-5 \leq k \leq 5$ $-13 \leq l \leq 13$	$2\theta \leq 51,6^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-4 \leq k \leq 4$ $-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe	
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) \times \text{mm}$	59,8	62,5
Transmissionsfaktoren	0,06 bis 0,70	0,57 bis 0,69
Gemessene Reflexe	3532	2897
Unabhängige Reflexe	845	580
R_{int}	0,046	0,077
R_σ	0,032	0,050
Verfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2	
Extinktionsparameter	$23(3) \times 10^{-4}$	$11(1) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	49; 1	39; 1
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,9 to -1,6	+2,6 to -3,0
R_1 (alle F_o)	0,041	0,074
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,038	0,049
wR_2 (alle F_o^2)	0,102	0,060

Tabelle A22. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und Auslenkungsparameter der Atome des Sulfidbromids (**I**) (obere Linien) und des Selenidbromids (**II**) (untere Linien). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . $M = k\text{Bi} + (1-k)\text{Cu}$; $Z = kQ + (1-k)\text{Br}$ mit $Q = \text{S, Se}$.

Atom	Lage	x	y	z	k	U_{eq}, U_{iso}
Bi1	4i	0,77578(4)	0	0,18698(5)	1	432(2)
	4i	0,77223(8)	0	0,18842(9)	1	468(5)
M2	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,646(1)	511(3)
	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,370(1)	393(7)
Cu1a	4i	0,552(2)	0	0,056(2)	0,077(5)	288(17)
	4i	0,547(1)	0	0,043(2)	0,179(7)	310(30)
Cu1b	8j	0,517(1)	0,079(5)	0,020(2)	0,067(4)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
	2b	$\frac{1}{2}$	0	0	0,16(2)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
Cu1c	4g	$\frac{1}{2}$	0,210(6)	0	0,180(6)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
	4g	$\frac{1}{2}$	0,179(5)	0	0,212(8)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
Cu1d	8j	0,498(1)	0,334(6)	0,036(2)	0,063(4)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
	—	—	—	—	—	—
Cu1e	4i	0,493(2)	0,5	0,082(3)	0,050(4)	$U_{iso}(\text{Cu1a})$
	—	—	—	—	—	—
Br1	4i	0,14515(9)	0	0,4379(1)	1	377(3)
	4i	0,1426(2)	0	0,4393(2)	1	332(7)
Q1	4i	0,1503(2)	0	0,0681(3)	1	228(5)
	4i	0,1447(2)	0	0,0701(2)	1	213(6)
Z2	4i	0,4300(1)	0	0,2178(2)	0,711(8)	297(6)
	4i	0,4294(2)	0	0,2232(2)	0,339(9)	287(9)

Tabelle A23. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für die Chalkogenidbromide (**I**) und (**II**). $M = \text{Bi/Cu}$; $Q = \text{S, Se}$; $Z = Q/\text{Br}$. Symmetrieeoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $1-x, -y, -z$; (iii): $x+1/2, y-1/2, z$; (iv): $x+1/2, y+1/2, z$; (v): $1-x, -y, 1-z$; (vi): $1/2-x, -y-1/2, 1-z$; (vii): $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; (viii): $1/2-x, 1/2-y, -z$; (ix): $x, y+1, z$.

		(I)	(II)		(I)	(II)
Bi1–	Q1 ⁱⁱ	259,6(4)	274,6(2)	Cu1c–	Q1 ^{iv, viii}	239(1) 245(1)
	Q1 ^{iii, iv}	285,9(3)	292,0(2)		Z2 ^{i, ii}	241,2(9) 248,0(7)
	Z2 ^{iii, iv}	290,2(4)	299,1(2)			
	Br1 ^{iii, iv}	357,8(4)	366,1(2)	Cu1d–	Q1 ^{iv}	214(2) —
					Q1 ^{viii}	229(2) —
M2–	Z2 ^{i, v}	280,2(4)	280,3(2)		Z2	237(1) —
	Br1 ^{iii, iv, vi, vii}	287,0(3)	290,8(2)		Z2 ⁱⁱ	292(3) —
Cu1a–	Z2	222(2)	237(1)	Cu1e–	Q1 ^{iv}	208(3) —
	Q1 ^{iii, iv}	243(1)	248(1)		Q1 ^{viii}	235(3) —
	Z2 ⁱⁱ	259(2)	258(1)		Z2 ^{i, ix}	256(2) —
Cu1b–	Z2	220(2)	236,5(2)			
	Z2 ⁱⁱ	237(2)	236,5(2)			
	Q1 ^{iv}	250(1)	292,8(2)			
	Q1 ^{viii}	292(3)	292,8(2)			
	Q1 ⁱⁱⁱ	299(3)	292,8(2)			
	Q1 ^v		292,8(2)			

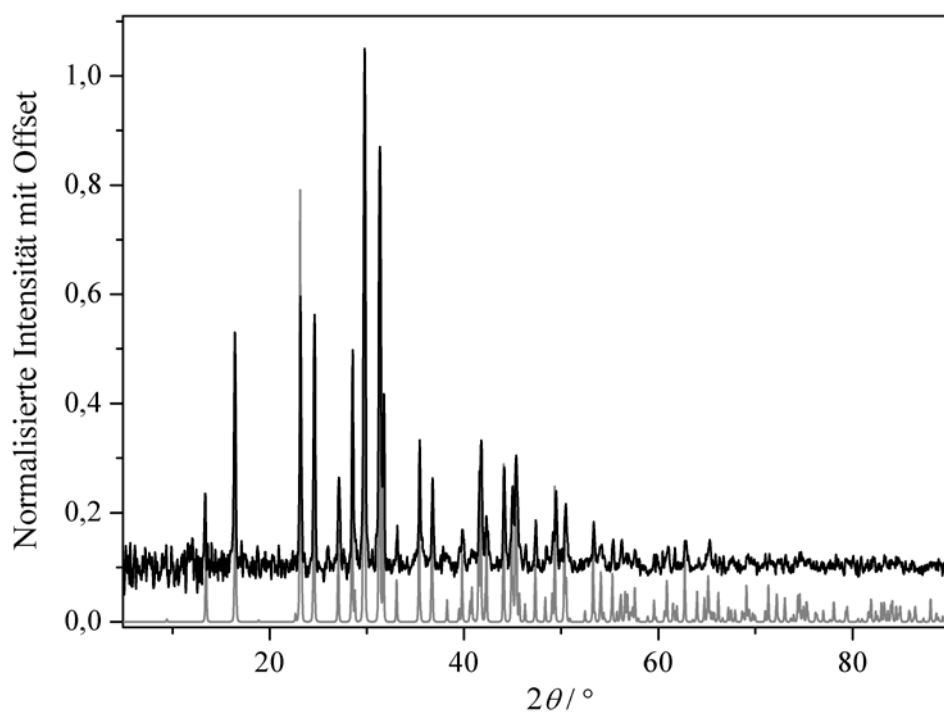


Abb. A5. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_{1,49}\text{Bi}_{2,646}\text{S}_{3,42}\text{Br}_{2,58}$ (**I**).

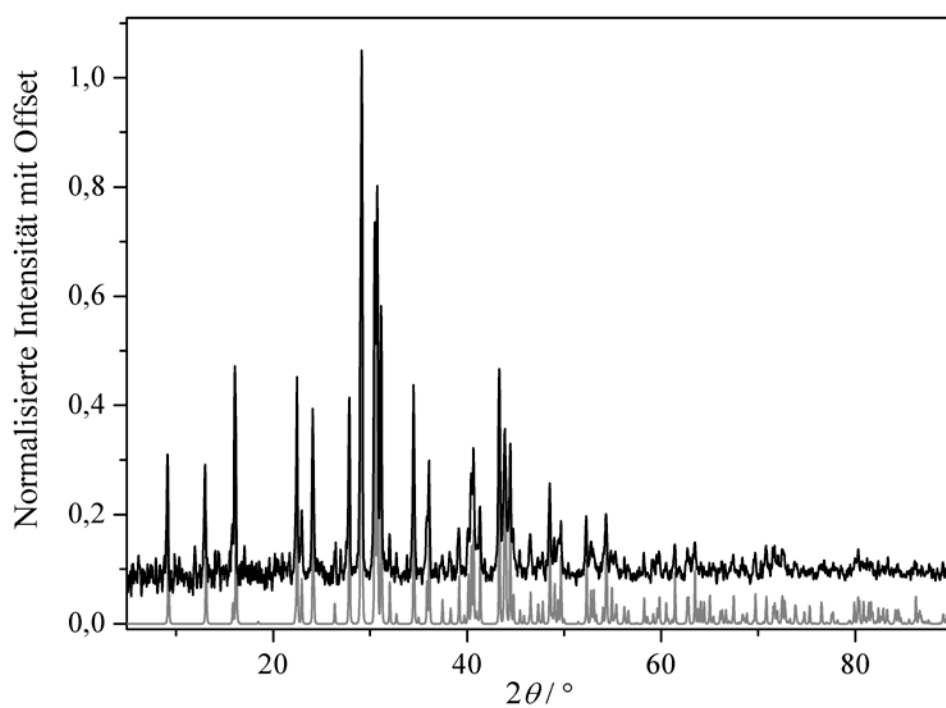


Abb. A6. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (grau) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_{1,57}\text{Bi}_{2,370}\text{Se}_{2,68}\text{Br}_{3,32}$ (**II**).

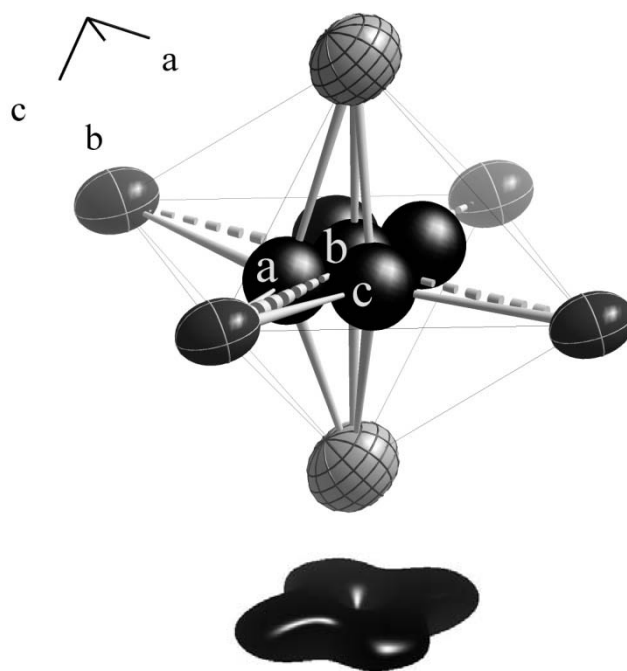


Abb. A7. Cu1-Verteilung (Splitatome) im Selenidbromid (II) und zugehörige JPDF bei einem Elektronendichtelevel von $\eta = 0,08 \text{ e}/(10^6 \text{ pm}^3)$.

Tabelle A24. Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$.

Zusammensetzung	$\text{Cu}_{7,3(2)}\text{Bi}_{8,79(1)}\text{Se}_{13,6(1)}\text{Cl}_{6,4(1)}$	$\text{Cu}_{8,7(7)}\text{Bi}_{7,02(2)}\text{Se}_{9,76(7)}\text{Br}_{10,24(7)}$
T / K		293(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pnmm$ (Nr. 58)
Gitterparameter	$a = 1332,28(3) \text{ pm}$ $b = 1683,7(1) \text{ pm}$ $c = 406,2(1) \text{ pm}$ $V = 911,2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 1340,2(3) \text{ pm}$ $b = 1717,23(4) \text{ pm}$ $c = 470,1(2) \text{ pm}$ $V = 936,9(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z		1
$\rho_{\text{ber}} \times \text{cm}^3/\text{g}$	6,56	6,40
Kristallmaße / mm^3	$0,005 \times 0,007 \times 0,03$	$0,01 \times 0,02 \times 0,06$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe)
Strahlung		$\text{Mo-}K_{\alpha}$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 60,0^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-23 \leq k \leq 23$ $-5 \leq l \leq 5$	$2\theta \leq 51,9^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-4 \leq l \leq 4$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe	
$\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) \times \text{mm}$	60,5	58,1
Transmissionsfaktoren	0,35 bis 0,64	0,35 bis 0,61
Gemessene Reflexe	12280	5787
Unabhängige Reflexe	1509	1025
R_{int}	0,120	0,117
R_{σ}	0,063	0,076
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; basierend auf F^2	
Extinktionskoeffizient	$10(1) \times 10^{-4}$	$11(1) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	78; 1	74; 1
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+2,2 bis -1,7	+2,6 to -2,5
R_1 (alle F_o)	0,075	0,101
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,046	0,061
wR_2 (alle F_o^2)	0,080	0,080

Tabelle A25: Bindungslänge-Bindungsstärke-Analyse der Anionen in $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$.

	$\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$		$\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$	
	als Se berechnet	als Cl berechnet	als Se berechnet	als Br berechnet
Se1	2,587	1,458	2,321	1,878
Se2	2,637	1,441	2,431	1,967
Z1	1,793	0,944	1,276	1,009
Z2	1,978	1,105	1,467	1,205
Z3	1,845	1,016	1,655	1,389

Tabelle A26. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und Auslenkungsparameter der Atome des Selenidchlorids $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ (obere Zeilen) und des Selenidbromids $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$ (untere Zeilen). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} . $Z = k\text{Se} + (1-k)X$ mit $X = \text{Cl}$, Br.

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi1	4g	0,48278(4)	0,20305(4)	0	1	254(2)
	4g	0,47865(8)	0,19859(6)	0	1	270(4)
Bi2	4g	0,23061(5)	0,11518(5)	$\frac{1}{2}$	0,8148(5)	269(2)
	4g	0,2296(2)	0,1117(1)	$\frac{1}{2}$	0,5071(5)	304(6)
Cu2	4g	0,283(1)	0,044(1)	$\frac{1}{2}$	0,1852(5)	683(59)
	4g	0,2895(9)	0,0407(7)	$\frac{1}{2}$	0,4929(5)	814(39)
Bi3	2a	0	0	0	0,767(6)	407(5)
	2a	0	0	0	0,497(7)	543(19)
Cu3	4g	0,065(1)	−0,077(1)	0	0,117(6)	351(47)
	4g	0,075(1)	−0,086(1)	0	0,257(7)	704(74)
Cu1	4g	0,2568(2)	0,3308(2)	0	1	414(6)
	4g	0,2516(3)	0,3321(3)	0	0,91(1)	494(20)
Cu4a	2c	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,26(4)	349(23)
	2c	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,36(2)	551(44)
Cu4b	4f	$\frac{1}{2}$	0	0,363(3)	0,256(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
	4f	$\frac{1}{2}$	0	0,309(5)	0,33(1)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
Cu4c	4g	0,469(3)	0,008(1)	$\frac{1}{2}$	0,13(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu4a})$
<hr/>						
Se1	4g	0,5861(1)	0,12303(9)	$\frac{1}{2}$	1	205(3)
	4g	0,5825(2)	0,1225(1)	$\frac{1}{2}$	1	196(6)
Se2	4g	0,3678(1)	0,06731(9)	0	1	228(3)
	4g	0,3639(2)	0,0673(2)	0	1	225(7)
Z1	4g	0,5772(2)	0,3417(2)	$\frac{1}{2}$	0,291(8)	237(9)
	4g	0,5736(2)	0,3417(2)	$\frac{1}{2}$	0	312(8)
Z2	4g	0,3124(1)	0,2637(1)	$\frac{1}{2}$	0,676(9)	242(7)
	4g	0,3048(2)	0,2602(2)	$\frac{1}{2}$	0,220(9)	280(9)
Z3	4g	0,1423(2)	−0,0475(2)	$\frac{1}{2}$	0,443(9)	294(9)
	4g	0,1458(3)	−0,0465(2)	$\frac{1}{2}$	$k(\text{Z2})$	347(10)

Table A27. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für $\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$ und $\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$; $Z = \text{Se}/X$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$. Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y, z-1$; (iii): $x, y, z+1$; (iv): $x-1/2, 1/2-y, 1/2-z$; (v): $x-1/2, 1/2-y, 3/2-z$; (vi): $1/2-x, y-1/2, z-1/2$; (vii): $-x, -y, -z$; (viii): $-x, -y, 1-z$; (ix): $1/2-x, y+1/2, z-1/2$; (x): $1-x, -y, 1-z$; (xi): $1-x, -y, -z$.

		$\text{Cu}_{7,3}\text{Bi}_{8,79}\text{Se}_{13,6}\text{Cl}_{6,4}$	$\text{Cu}_{8,7}\text{Bi}_{7,02}\text{Se}_{9,76}\text{Br}_{10,24}$
Bi1–	Se2	275,1(2)	273,0(3)
	Se1 ^{i, ii}	279,9(1)	279,1(2)
	Z2 ^{i, ii}	321,2(2)	327,0(3)
	Z1 ^{i, ii}	334,0(2)	343,5(2)
Bi2–	Z2	272,8(2)	274,2(4)
	Se2 ^{i, iii}	284,9(1)	282,2(3)
	Z1 ^{iv, v}	297,1(2)	294,0(4)
	Z3	298,1(3)	302,6(3)
Bi3–	Z1 ^{iv, vi}	285,7(3)	289,2(3)
	Z3 ^{i, ii, vii, viii}	289,1(2)	293,3(2)
Cu1–	Se1 ^{iv}	240,5(3)	239,7(5)
	Z2 ^{i, ii}	243,9(2)	248,5(3)
	Z3 ^{ix}	245,1(4)	249,7(6)
Cu2–	Se2 ^{i, iii}	235,7(8)	231,2(5)
	Z3	243(2)	244(1)
Cu3–	Z1 ^{vi}	233(2)	234(2)
	Z3 ^{i, ii}	233,4(8)	235,0(8)
Cu4a–	Se1 ^{i, x}	236,8(2)	237,7(3)
	Se2 ^{i, iii, x, xi}	291,7(1)	296,7(2)
Cu4b–	Se1 ^{i, x}	243,3(3)	250,1(7)
	Se2 ^{i, xi}	256,0(7)	250(1)
Cu4c–	Se1 ^x	232(2)	—
	Se1	249(2)	—
	Se2 ^{i, iii}	264(3)	—

Tabelle A28: Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k), anharmonische Auslenkungsparameter (multipliziert mit 10^3) von Cu4' in Cu_{7,3}Bi_{8,79}Se_{13,6}Cl_{6,4} (obere Zeilen) und Cu_{8,7}Bi_{7,02}Se_{9,76}Br_{10,24} (untere Zeilen) basierend auf Verfeinerungen mit Tensoren zweiter und dritter Ordnung.

Atom	x	y	z	k	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu4'	$\frac{1}{2}$	0	0,41(2)	1	750(37)	285(26)	1201(434)	-132(27)	0	0
		0,452(2)	0,20(1)	0,495(1)	1,04(4)	709(97)	349(61)	1701(227)	-53(50)	0

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu4'	0	0	0,013(6)	0	-0,009(4)	0	0	0	0	-0,2(3)
	0	0	0,006(9)	0	-0,010(4)	0	0	-0,004(3)	0	-0,9(4)

Tabelle A29. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung des $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$.

Zusammensetzung	$\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$
T / K	293(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 804,50(6) \text{ pm}$ $b = 393,27(3) \text{ pm}$ $c = 2253,2(2) \text{ pm}$ $V = 712,9(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4
$\rho_{\text{ber}} \times \text{cm}^3/\text{g}$	5,81
Kristallgröße / mm^3	$0,01 \times 0,01 \times 1$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-II (Stoe)
Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 65,0^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $-5 \leq k \leq 5$ $-34 \leq l \leq 34$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrisch äquivalenter Reflexe
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) \times \text{mm}$	45,1
Transmissionsfaktoren	0,03 bis 0,63
gemessene Reflexe	10726
Unabhängige Reflexe	1404
R_{int}	0,116
R_σ	0,047
Verfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2
Extinktionsparameter	$71(2) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	67; 3
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,6 to -1,2
R_1 (alle F_o)	0,036
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,032
wR_2 (alle F_o^2)	0,060

Tabelle A30. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente/isotrope Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) der Atome des $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Lage	x	y	z	k	$U_{\text{eq}}, U_{\text{iso}}$
Bi	4c	0,20430(3)	$\frac{1}{4}$	0,37856(1)	1	191(1)
Cu1a	4c	0,795(1)	$\frac{3}{4}$	0,4331(3)	0,39(3)	264(6)
Cu1b	8d	0,828(2)	0,787(2)	0,4384(3)	0,17(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1a})$
Cu1c	4c	0,862(3)	$\frac{3}{4}$	0,4493(8)	0,166(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1a})$
Cu1d	4c	0,916(3)	$\frac{3}{4}$	0,4593(7)	0,101(9)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu1a})$
Cu2a	4c	0,794(2)	$\frac{3}{4}$	0,2865(7)	0,094(7)	223(3)
Cu2b	4c	0,8448(6)	$\frac{3}{4}$	0,2752(2)	0,622(4)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu2c	4c	0,8798(6)	$\frac{3}{4}$	0,2682(2)	0,285(8)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu2a})$
Cu3a	4c	0,5601(5)	$\frac{1}{4}$	0,2965(2)	0,387(4)	253(5)
Cu3b	8d	0,5573(4)	0,368(1)	0,2893(2)	0,237(2)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
Cu3c	4c	0,546(1)	$\frac{1}{4}$	0,2836(5)	0,140(6)	$U_{\text{iso}}(\text{Cu3a})$
Br1	4c	0,53519(9)	$\frac{3}{4}$	0,36983(4)	1	240(2)
Br2	4c	0,2314(1)	$\frac{3}{4}$	0,50260(4)	1	330(2)
S1	4c	0,2790(2)	$\frac{1}{4}$	0,26586(8)	1	179(3)
S2	4c	-0,0095(2)	$\frac{3}{4}$	0,36059(8)	1	173(3)

Tabelle A31. Ausgewählte interatomare Abstände ($/\text{pm}$) in $\text{Cu}_3\text{BiS}_2\text{Br}_2$. Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x, y-1, z$; (iii): $x+1, y, z$; (iv): $1-x, 1-y, 1-z$; (v): $1-x, 2-y, 1-z$; (vi): $x+1/2, y, 1/2-z$; (vii): $x+1/2, y+1, 1/2-z$.

Bi–	S1	261,0(2)	Cu1c–	S2 ⁱⁱⁱ	225,0(9)	Cu2c–	S1 ^{vi, vii}	226,1(2)
	S2 ^{i, ii}	264,3(1)		Br2 ^{iv, v}	236,8(5)		S2 ⁱⁱⁱ	226,4(5)
	Br1 ^{i, ii}	331,54(6)						
	Br2 ^{i, ii}	342,41(8)		Cu1d–	S2 ⁱⁱⁱ		230(1)	Cu3a–
		Br2 ^{iv, v}	245,1(9)		S1	236,5(4)		
Cu1a–	S2 ⁱⁱⁱ	227,1(6)	Br2 ⁱⁱⁱ		272(3)	Br1 ^{i, ii}	257,6(3)	
	Br2 ^{iv, v}	245,1(3)						
	Br1	253(1)	Cu2a–	S1 ^{vi, vii}	229,6(7)	Cu3b–	S1 ^{vi}	222,3(4)
		S2 ⁱⁱⁱ		230(1)	S1		234,7(3)	
Cu1b–	S2 ⁱⁱⁱ	219,5(8)				Br1	236,1(4)	
	Br2 ^v	230,4(8)						
	Br2 ^{iv}	254(1)	Cu2b–	S1 ^{vi, vii}	223,7(1)	Cu3c–	S1	218(1)
	Br1	282(1)		S2 ⁱⁱⁱ	225,3(3)		S1 ^{vi}	218(1)
					Br1 ^{i, ii}		276,5(8)	

Tabelle A32: Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k), anharmonische Auslenkungsparameter (multipliziert mit 10^3) von Cu3' in Cu₃BiS₂Br₂ basierend auf Verfeinerungen mit Tensoren zweiter und dritter Ordnung.

Atom	x	y	z	k	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu3'	0,5565(6)	0,199(7)	0,2912(2)	1,1(1)	216(16)	1036(113)	374(16)	-160(57)	54(11)	209(57)

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Cu3'	-0,004(2)	0,02(1)	0,0005(4)	-0,09(3)	-0,003(2)	-0,0002(1)	0	0	0,001(1)	0

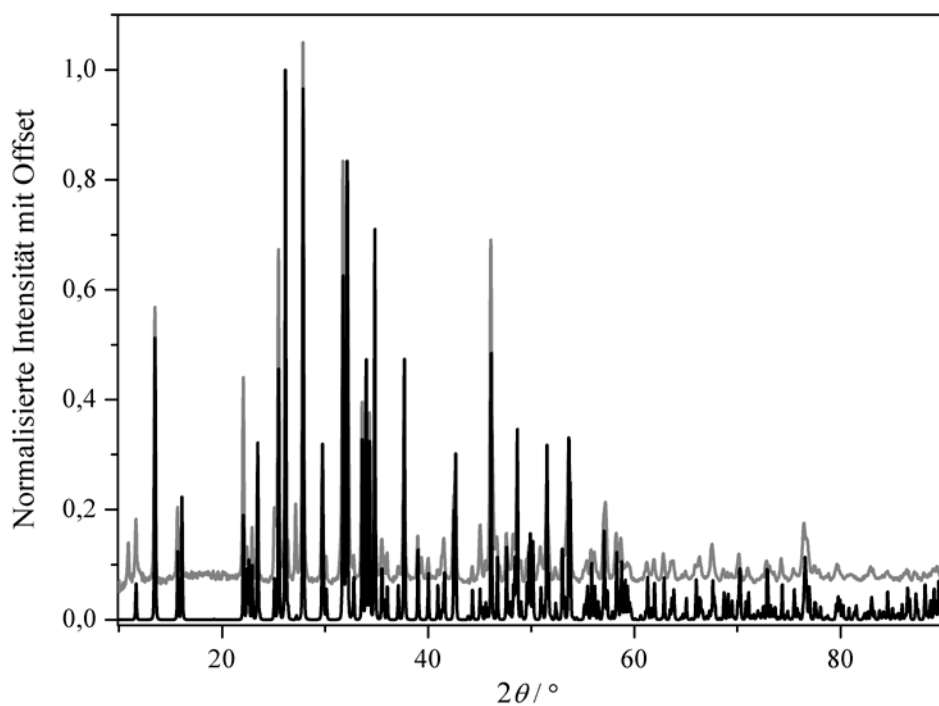


Abb. A8: Berechnetes (schwarz) und gemessenes (grau) Pulverdiffraktogramm von Cu₃BiS₂Br₂.

Tabelle A33. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerung des $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$.

Zusammensetzung		$\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$
x	0,13(2)	0
T / K		293(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pnma$ (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 959,32(3) \text{ pm}$ $b = 412,38(9) \text{ pm}$ $c = 2271,6(2) \text{ pm}$ $V = 898,7(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$	$a = 960,1(1) \text{ pm}$ $b = 413,16(3) \text{ pm}$ $c = 2274,7(2) \text{ pm}$ $V = 902,3(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z		4
$\rho_{\text{ber.}} \times \text{cm}^3/\text{g}$		6,70
Kristallgröße / mm^3	$0,03 \times 0,06 \times 0,006$	$0,02 \times 0,6 \times 0,01$
Messsystem		Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe)
Strahlung		$\text{Mo-}K_{\alpha}$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 51,8^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-4 \leq k \leq 4$ $-27 \leq l \leq 27$	$2\theta \leq 44,5^\circ$ $-10 \leq h \leq 10$ $-4 \leq k \leq 4$ $-24 \leq l \leq 24$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe	
$\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) \times \text{mm}$		48,4
Transmissionsfaktoren	0,23 bis 0,77	0,42 bis 0,63
Gemessene Reflexe	6814	4507
Unabhängige Reflexe	964	659
R_{int}	0,101	0,132
R_{σ}	0,053	0,072
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate; vollständige Matrix; basierend auf F^2	
Parameter; Restriktionen	62; 0	61; 0
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,7 bis -2,0	+2,9 to -1,8
R_1 (alle F_o)	0,063	0,071
R_1 ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	0,043	0,045
wR_2 (alle F_o^2)	0,076	0,099

Tabelle A34. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und Auslenkungsparameter der Atome des Selenidiodids $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ mit $x = 0,125$ (obere Zeilen) und $x = 0$ (untere Zeilen). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Lage	x	y	z	k	U_{eq}
Bi1	4c	0,21571(7)	$\frac{1}{4}$	0,62366(3)	1	153(2)
	4c	0,2159(1)	$\frac{1}{4}$	0,62408(6)	1	174(4)
Cu1	4c	0,1467(3)	$\frac{1}{4}$	0,4082(1)	1	252(7)
	4c	0,1459(4)	$\frac{1}{4}$	0,4079(2)	1	277(12)
Cu2	4c	0,0384(3)	$\frac{1}{4}$	0,9689(1)	0,87(1)	203(12)
	4c	0,0397(4)	$\frac{1}{4}$	0,9686(2)	1	284(12)
Cu3	4c	0,1394(3)	$\frac{1}{4}$	0,7954(1)	1	273(7)
	4c	0,1417(5)	$\frac{1}{4}$	0,7954(2)	1	307(12)
Cu4	4c	0,0293(3)	$\frac{1}{4}$	0,2384(1)	1	214(6)
	4c	0,0274(4)	$\frac{1}{4}$	0,2386(2)	1	246(11)
Se1	4c	0,4612(2)	$\frac{1}{4}$	0,15875(8)	1	124(4)
	4c	0,4607(3)	$\frac{1}{4}$	0,1587(1)	1	143(8)
Se2	4c	0,3370(2)	$\frac{1}{4}$	0,72971(8)	1	129(4)
	4c	0,3379(3)	$\frac{1}{4}$	0,7296(1)	1	156(8)
Se3	4c	0,0427(2)	$\frac{1}{4}$	0,08008(8)	1	120(4)
	4c	0,0414(3)	$\frac{1}{4}$	0,0805(1)	1	134(8)
Se4	4c	0,3603(2)	$\frac{1}{4}$	0,34721(8)	1	121(4)
	4c	0,3590(3)	$\frac{1}{4}$	0,3469(1)	1	149(8)
I1	4c	0,3176(1)	$\frac{1}{4}$	0,97883(6)	1	151(3)
	4c	0,3175(2)	$\frac{1}{4}$	0,97858(9)	1	174(6)

Tabelle A35. Ausgewählte interatomare Abstände (/ pm) für $\text{Cu}_{4-x}\text{BiSe}_4\text{I}$ mit $x = 0,125$ und $x = 0$. Symmetrieoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $1/2-x, -y, z+1/2$; (iii): $1/2-x, 1-y, z+1/2$; (iv): $1/2-x, -y, z-1/2$; (v): $1/2-x, 1-y, z-1/2$; (vi): $x-1/2, y, 1/2-z$; (vii): $-x, -y, 1-z$; (viii): $-x, 1-y, 1-z$; (ix): $x, y, z+1$; (x): $x-1/2, y, 3/2-z$.

		$x = 0,125$	$x = 0$
Bi1–	Se2	267,5(2)	267,0(3)
	Se1 ^{ii, iii}	278,7(1)	278,6(2)
	Se3 ^{ii, iii}	325,6(2)	326,8(3)
	I1 ^{iv, v}	389,6(1)	391,5(2)
Cu1–	Se1 ^{vi}	234,1(3)	233,6(5)
	Se4	247,4(3)	247,2(5)
	I1 ^{iv, v}	263,5(2)	264,1(3)
Cu2–	Se3 ^{vii, viii}	246,9(2)	247,3(3)
	Se3 ^{ix}	252,5(4)	254,5(6)
	I1	268,8(3)	267,7(5)
Cu3–	Se4 ^{ii, iii}	237,4(2)	237,5(3)
	Se2	241,2(3)	240,7(5)
	Se2 ^x	295,7(3)	297,1(5)
Cu4–	Se1 ^{vii}	242,7(3)	242,3(6)
	Se2 ^{iv, v}	243,7(2)	244,6(3)
	Se4 ^{vii}	253,1(3)	252,8(5)

Tabelle A36. Kristallographische Daten und Details der Strukturverfeinerungen des $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ in der kleinen Elementarzelle ohne Diffusitäten.

Zusammensetzung	$\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$
T / K	293(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmcb$ (Nr. 55)
Gitterparameter	$a = 389,12(6) \text{ pm}$ $b = 802,3(2) \text{ pm}$ $c = 2966,8(5) \text{ pm}$ $V = 926,2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$
Z	4
$\rho_{\text{ber}} \times \text{cm}^3/\text{g}$	6,20
Kristallgröße / mm^3	$0,38 \times 0,01 \times 0,01$
Messsystem	Bildplattendiffraktometer IPDS-I (Stoe)
Strahlung	$\text{Mo-}K_\alpha$, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$2\theta \leq 50,7^\circ$ $-4 \leq h \leq 4$ $-9 \leq k \leq 9$ $-35 \leq l \leq 35$
Absorptionskorrektur	numerisch; Kristallbeschreibung optimiert anhand Sätzen symmetrieäquivalenter Reflexe
$\mu(\text{Mo-}K_\alpha) \times \text{mm}$	53,9
Transmissionsfaktoren	0,45 bis 0,61
Gemessene Reflexe	6668
Unabhängige Reflexe	971
R_{int}	0,077
R_σ	0,036
Verfeinerung	Kleinste-Fehlerquadrate-Methode; vollständige Matrix; basierend auf F^2
Extinktionsparameter	$4(1) \times 10^{-4}$
Parameter; Restriktionen	65; 0
$\Delta\rho \times 10^6 \text{ pm}^3/\text{e}$	+1,8 to -2,0
R_1 (alle F_o)	0,048
$R_1 (F_o > 4\sigma(F_o))$	0,038
wR_2 (alle F_o^2)	0,060

Tabelle A37. Wyckoff-Lagen, Koordinaten, Besetzungsfaktoren (k) und äquivalente Auslenkungsparameter ($/\text{pm}^2$) der Atome in $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	Lage	x	y	z	k	U_{eq}
Bi1	4g	0	0,56074(7)	0,15160(2)	1	158(2)
Bi2	8i	0,1067(2)	0,7674(1)	-0,00550(3)	0,5	231(3)
Cu1	4g	0	0,2057(3)	0,21849(9)	1	679(12)
Cu2	4h	$\frac{1}{2}$	0,9139(3)	0,23019(7)	1	345(6)
Cu3	4h	$\frac{1}{2}$	0,9463(3)	0,10163(9)	1	441(7)
Br1	4h	$\frac{1}{2}$	0,2225(2)	0,15717(5)	1	214(4)
Br2	4h	$\frac{1}{2}$	0,5278(2)	0,06244(5)	1	238(4)
S1	4g	0	0,4836(5)	0,2376(1)	1	153(8)
S2	4h	$\frac{1}{2}$	0,7805(4)	0,1640(1)	1	150(8)
S3	4g	0	0,9759(5)	0,0626(1)	1	185(9)

Tabelle A38. Ausgewählte interatomare Abstände ($/\text{pm}$) von $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$. Symmetrieeoperatoren: (i): x, y, z ; (ii): $x-1, y, z$; (iii): $-x, 2-y, -z$; (iv): $1-x, 1-y, -z$; (v): $-x, 1-y, -z$; (vi): $-x, y, z$; (vii): $1-x, y, z$; (viii): $x, y-1/2, 1/2-z$; (ix): $x, y+1/2, 1/2-z$; (x): $x+1, y+1/2, 1/2-z$; (xi): $x+1, y, z$ (xii): $x, y+1, z$.

Bi1–	S1	262,5(4)
	S2 ^{i, ii}	265,1(2)
	Br2 ^{i, ii}	329,4(1)
	Br1 ^{i, ii}	334,3(1)
Bi2–	S3	265,6(4)
	S3 ⁱⁱⁱ	269,9(4)
	Br2	317,8(2)
	Br2 ^{iv}	328,7(2)
	Br2 ⁱⁱ	365,1(2)
	Br2 ^v	374,6(2)
	Bi2 ^{vi}	83,0(2)
	Bi2 ^{vii}	306,1(2)
Cu1–	S1 ^{viii}	220,8(4)
	S1	230,1(5)
	Br1 ^{i, ii}	266,7(2)
Cu2–	S2	223,8(4)
	S1 ^{ix, x}	223,9(2)
Cu3–	S3 ^{i, xi}	227,6(2)
	S2	227,8(4)
	Br1 ^{xii}	276,2(3)

Tabelle A39: ICP-OES-Analyseergebnisse der Verbindung $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$

Element	Cu	Bi	S	Br
Massen-%	20,88(4)	48,6(3)	10,64(8)	18,8(4)
Molmasse / g/mol	63,546	208,98	32,065	79,904
Molzahl	0,32856	0,23256	0,3318	0,2353
Formel	3	2	3	2

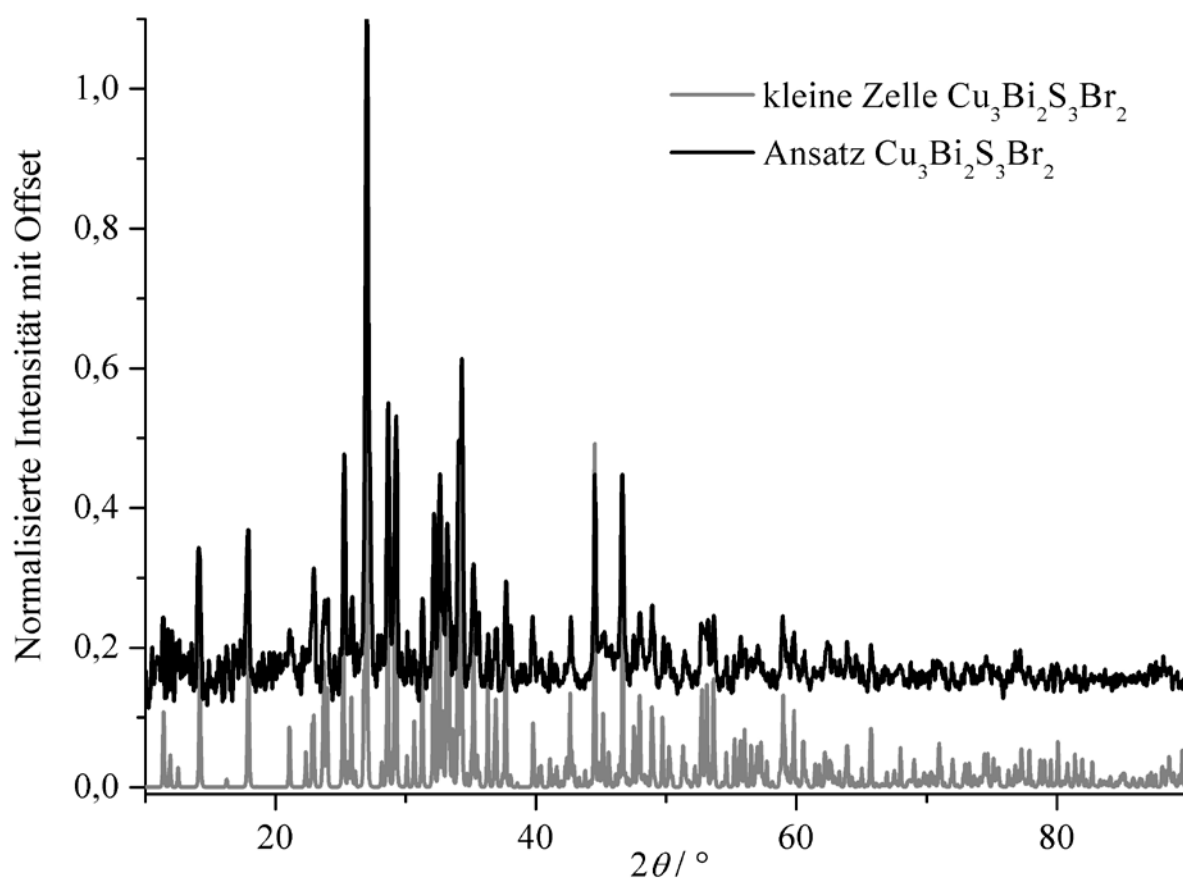


Abb. A9: Berechnetes (grau) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$.

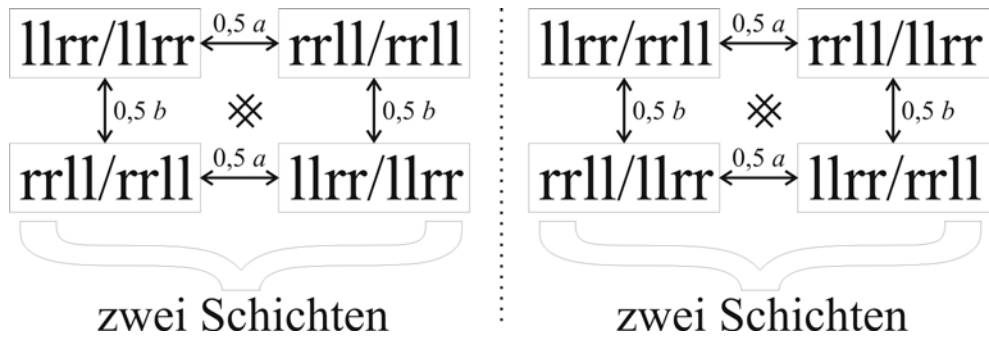


Abb. A10: Schema der Schichtenübergänge des $\text{Cu}_3\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Br}_2$.

8 Danksagung

Die vorliegende Arbeit konnte nicht ohne die Hilfe vieler Personen entstehen. Allen möchte ich danken. Erwähnen kann ich nur wenige, da die Arbeit sonst den doppelten Umfang hätte.

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Michael Ruck* möchte ich für die Überlassung des Promotionsthemas danken. Dabei konnte ich immer meinen Gedankengängen folgen, habe aber bei vielen schwierigen Problemstellungen jederzeit Rat gefunden. Zudem wurde jede Krux immer von mindestens zwei Seiten beleuchtet, was sich als sehr positiv und fruchtbar herausgestellt hat.

Weiteren Dank bin ich *Dr. Bernhard Wahl* schuldig, der mich schon zu Beginn meiner akademischen Karriere bei allem unterstützt hat. Hier sind vor allem die Erläuterung von Software und das Drängen zum „chemischen Verständnis“ zu erwähnen. Ihm sei ebenfalls für das Korrekturlesen der Arbeit gedankt. Einen letzten Dank möchte ich seinem Frisör ausdrücken ;-).

Auch *Dr. Thomas Doert* sei für seine zahlreichen Hinweise bezüglich Datenauswertung und Modellvorstellungen gedankt. Er war es auch, der die Möglichkeiten zur Einkristallstrukturdatensammlung nahezu die gesamte Zeit der Promotion offenhielt.

Ein großes Dankeschön soll auch an *Prof. Dr. Joachim Maier* gehen, in dessen Laboratorien die elektrischen Eigenschaften untersucht wurden. Dabei möchte ich besonders *Dr. Rotraut Merkle* danken, die die Sisyphe-Arbeiten des Präparierens der Mikrokontakte übernommen hat. Danach war sie mir bei den Messungen und Auswertungen dieser sehr behilflich.

Die Bestimmung der Eigenschaften zur thermoelektrischen Qualifizierung meiner Verbindungen wurde von *Dr. Walter Schnelle* durchgeführt, dem ich dafür sehr verbunden bin.

Für die Aufnahmen der Raman-Spektren möchte ich *Dr. Ulrich Schwarz* und *Christoph Ziegler* meinen Dank aussprechen.

Die EDX-Messungen bei *Ellen Kern* und die ICP-OES-Messung bei *Dr. Gudrun Auffermann* haben meine Forschung ebenfalls vorangetrieben, wofür auch sie ein herzliches Dankeschön erhalten sollen.

Dr. Jörg Sichelschmidt möchte ich für die Durchführung und Hilfe bei der Auswertung der ESR-Messung danken.

Dr. Mathias Doerr sei für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit gedankt.

Hannelore Dallmann möchte ich für die vielen DSC-Messungen danken.

Inge Schubert danke ich für die IR-Messungen.

Natürlich sollen die guten Seelen des Instituts, *Gudrun Kadner* und *Jutta Krug*, nicht vergessen werden, die für die vielen experimentellen Hilfestellungen bereitstanden. DANKE.

Meinen studentischen Hilfskräften, *Martin Lohe* und *Julia Maurer*, „meinem“ SDF-Studenten *Fabian Nitsche* sowie meinem langjährigen Büromitinsassen *Alexander Gerisch* möchte ich ebenfalls danken.

Eine Doktorarbeit wäre natürlich nicht möglich gewesen, ohne dann und wann in andere Gefilde als die der Chemie abzuschweifen. Dafür danke ich vor allem *Christian „Bartschi“ Bartsch*, *Christian „Schrigger“ Schrage* und *Christoph „Zetti“ Ziegler*.

Auch zu Hause wurde mir der Rücken freigehalten, sei es durch meine Eltern oder *Antje*. Euch gilt der größte Dank.

Sollte ich jemanden vergessen habe, so sei er sich trotzdem meines Dankes sicher.

9 Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von August 2006 bis Oktober 2010 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden. Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 17.07.2008 an.

Dresden, den 30. Oktober 2010

Andreas Heerwig

„Sollten Ihnen meine Aussagen zu klar gewesen sein, dann müssen Sie mich missverstanden haben.“

Alan Greenspan

„Das ist curios! Ich soll etwas gescheutes schreiben und mir fällt nichts gescheides ein.“

Wolfgang Amadeus Mozart

„Holzhacken ist deshalb so beliebt, weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.“

Albert Einstein